

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"
Кафедра физики твердого тела

На правах рукописи

Сидорова Ольга Владимировна

**СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ Ca-Si СОДЕРЖАЩИХ
МИНЕРАЛОВ, МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ НА
ВОЗДУХЕ И В АТМОСФЕРЕ CO₂**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., доцент
Алешина Людмила Александровна

Петрозаводск 2015

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	14
1.1 Структурные особенности минералов класса силикатов.....	14
1.1.1 Кольцевой силикат псевдоволластонит CaSiO_3	14
1.1.2 Островной силикат сфен (титанит) CaTiSiO_5	18
1.1.3 Цепочечный силикат диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	22
1.1.4 Титанат стронция SrTiO_3	23
1.2 Влияние механоактивации на структурное состояние материалов	26
1.3 Компьютерное моделирование структуры силикатных стекол.....	33
Глава 2. Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных	57
2.1 Методика приготовления образцов и условия эксперимента	57
2.2 Метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (Метод Ритвельда)	62
2.3 Методика исследования аморфной составляющей исследуемых образцов	72
2.4 Расчет теоретических картин рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов.....	78
2.5 Молекулярно-динамический эксперимент (МДЭ)	79
Глава 3. Влияние механоактивации на структурное состояние псевдоволластонита.....	81
3.1 Структурные характеристики исходного порошкового псевдоволластонита.....	81
3.2 Влияние механоактивации на структурное состояние псевдоволластонита	86
3.3 Расчёт характеристик ближнего порядка механоактивированных образцов псевдоволластонита	91
3.4 Построение моделей структуры аморфной фазы псевдоволластонита	102
Глава 4. Структурное состояние сфена до и после механоактивации.....	117
4.1 Уточнение структурных характеристик исходного порошкового сфена методом Ритвельда.....	117

4.2 Характеристики структуры кристаллической составляющей механоактивированных в течение 30 минут образцов сфена.....	121
4.3 Расчёт характеристик ближнего порядка механоактивированных образцов сфена.....	123
4.4 Построение моделей структуры аморфно-кристаллического сфена.....	133
4.4.1 Микрористаллитная модель областей ближнего упорядочения в сфене, механоактивированном в АГО-2 в течение 30 минут	133
4.4.2 Модель структуры сфена, механоактивированного в мельнице с центробежным фактором 95 g (<i>Pulverisette 7</i>) в течение 30 минут	138
4.4.3 Моделирование структуры сфена, механоактивированного при центробежном факторе 95 g в течение 13.5 часов	140
Глава 5. Результаты исследования механоактивированного диопсида.....	147
5.1 Уточнение структурных характеристик кристаллического диопсида	147
5.2 Определение характеристик ближнего порядка механоактивированного диопсида.....	150
Глава 6. Результаты исследования титаната стронция до и после механоактивации	162
Заключение	170
Список литературы:	172

Введение

Актуальность работы

Известно, что тонкодисперсное механическое измельчение вещества позволяет интенсифицировать многие технологические процессы: обогащение руд, выщелачивание компонентов из минерального сырья, улучшение агрохимических свойств удобрений, получение строительных материалов с новыми свойствами и др. Механическая активация (МА) природных минералов приводит к возрастанию их реакционной способности. В частности, ускоряются процессы взаимодействия их с кислотами и щелочами и реакции в твердой фазе [1-4].

Механическое воздействие создает в определенных областях твердого вещества, обычно приконтактных, поля напряжений. Их релаксация может происходить за счет выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения различного рода дефектов, протекания химических реакций в твердой фазе [1, 3, 5-7]. Скорость и степень релаксации зависят от свойств материала, условий и мощности механического воздействия, размера и формы частиц.

Современные вибромельницы позволяют достигать значений дисперсности, получаемых немеханическими методами [1, 5].

При механической обработке могут иметь место фазовые переходы, что сопровождается увеличением потенциальной энергии мелкодисперсного продукта за счет увеличения поверхностной энергии его частиц. Как следствие, вещество может аккумулировать на своей свободной поверхности и кристаллической решетке часть энергии взаимодействия мелющих тел с частицами измельчаемого материала. В результате могут протекать различные механохимические процессы, влияющие на направление и скорость химических реакций [1, 3, 5-7].

Одно из перспективных направлений использования энергонасыщенных дисперсных систем, полученных путем сверхтонкого механического измельчения

твердых материалов, - подготовка композиционных смесей, широко используемых в самых различных отраслях промышленности [8].

Активация сверхтонким измельчением находит широкое применение при решении вопросов рационального использования минеральных ресурсов и снижения вредного воздействия продуктов переработки природного сырья на окружающую среду. Применение механоактивации здесь перспективно для ликвидации отвалов и утилизации отходов производства, в частности, с целью получения продукции, используемой в строительной индустрии [5, 8]. Кроме того, к настоящему времени с помощью механической активации реализован синтез большого числа соединений и установлены некоторые закономерности протекания механохимических реакций, и механические методы повышения активности твердых веществ путем обработки их в измельчительных аппаратах в последнее время все шире используются в промышленности [2].

Благодаря своим физическим и физико-химическим свойствам изучаемые в данной работе силикаты кальция различного состава и структуры, являющиеся отходами горнопромышленного комплекса Северо-запада России, нашли широкое применение как наполнители композиционных материалов в строительной индустрии, керамической, стекольной, лакокрасочной, электротехнической и других отраслях промышленности [13-15]. Недавние исследования [9-12] показали, что данные материалы успешно применяются также и в медицине в качестве биоактивных керамических материалов.

Повышение реакционной активности материалов, имеющее место в результате механоактивации, связывают со следующими процессами: с изменением степени совершенства кристаллитов (с уменьшениями размеров блоков мозаики, появлением блоков различных размеров и формы, возникновением микроискажений); с появлением и накоплением дефектов кристаллической решетки различной размерности; с появлением аморфной фазы на внешних поверхностях кристаллитов; с изменениями длин и углов межатомных связей, которые приводят к изменениям в координации атомов и, в

ряде случаев, к фазовым переходам и, наконец, с образованием фаз иного состава, чем исходный материал [1, 3, 4, 6].

В этой связи, актуальной задачей современного материаловедения, физики и химии конденсированного состояния является разработка эффективных методов контроля, позволяющих в процессе изготовления наноразмерных порошков методом механоактивации регулировать их структуру и соответственно физическо-химические характеристики.

Представления о структурном состоянии механоактивированных в различных средах материалов, измельченных до наноразмерных частиц, на атомном уровне можно получить, исследуя их дифракционными методами в совокупности с методами компьютерного моделирования.

Цель работы:

Целью данной работы были рентгенографические исследования и компьютерное моделирование структурного состояния псевдоволластонита CaSiO_3 , титанита (сфена) CaTiSiO_5 , диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и титаната стронция SrTiO_3 в зависимости от времени механоактивации в среде воздуха и углекислого газа.

В рамках указанной цели решались следующие **задачи**:

- 1) рентгенографические исследования исходных и механоактивированных Ca-Si содержащих минералов и уточнение характеристик атомной структуры кристаллической составляющей методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов;
- 2) расчет радиусов координационных сфер и координационных чисел Ca-Si содержащих минералов, механоактивированных до аморфно-кристаллического и аморфного состояний, методом Финбака-Уоррена;
- 3) построение моделей строения областей ближнего упорядочения размолотых псевдоволластонита и сфена с использованием метода Дебая и метода молекулярной динамики;

4) рентгенографические исследования и уточнение структурных характеристик исходного и механоактивированных образцов титаната стронция методом Ритвельда и анализ уширения пиков фазы SrTiO_3 механоактивированных образцов с использованием метода аппроксимации.

Научная новизна результатов заключается в том, что:

- 1) впервые определены количественные характеристики ближнего порядка (координационные числа, радиусы координационных сфер) механоактивированных образцов псевдоволластонита, сфена и диопсида;
- 2) впервые установлено, что наиболее быстро до наноразмерного состояния, дающего диффузную дифракционную картину, размалывается псевдоволластонит относящийся к классу кольцевых силикатов, а наиболее медленно – диопсид, относящийся к классу цепочечных силикатов, при этом размол в атмосфере углекислого газа протекает медленнее, чем в воздухе;
- 3) впервые показано, что механоактивация исследованных в данной работе Ca - Si содержащих минералов приводит к уменьшению числа кислородных соседей у атомов металлов;
- 4) впервые установлено, что структурное состояние областей ближнего упорядочения механоактивированных Ca - Si содержащих минералов удовлетворительно описывается моделями хаотически разориентированных кластеров, размеры, количество и степень идеальности которых зависят от условий и времени размола.

Научно-практическая значимость результатов

Полученные в данной диссертационной работе результаты являются основой для дальнейшего исследования и выяснения механизма влияния механоактивации в различных условиях на структурное состояние материалов.

Проведенные рентгенографические исследования структурного состояния механоактивированных Ca-Si содержащих минералов могут быть полезны для

технологических разработок, обеспечивающих создание материалов с заданными свойствами.

Отдельные части диссертационной работы используются при чтении лекций магистрам направления «Электроника и наноэлектроника» в рамках курсов «Перспективные материалы Северо-Запада России» и «Аморфные и нанокристаллические материалы» и рекомендуются для ознакомления аспирантам специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) характеристики атомной структуры и фазовый состав кристаллической составляющей исходных и механоактивированных Ca-Si содержащих минералов, рассчитанные методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов;
- 2) радиусы координационных сфер и координационные числа Ca-Si содержащих минералов, механоактивированных до аморфно-кристаллического и аморфного состояний, полученные методом Финбака-Уоррена;
- 3) модели областей ближнего упорядочения размолотых образцов псевдоволластонита и сфена, построенные с использованием метода Дебая и метода молекулярной динамики;
- 4) структурные характеристики и фазовый состав исходного и механоактивированных образцов титаната стронция, установленные методом Ритвельда;
- 5) зависимость размеров областей когерентного рассеяния и величины микроискажений порошков титаната стронция от атмосферы, в которой проводится механоактивация.

Апробация работы

осуществлена в публикациях, докладах и выступлениях на следующих конференциях: 61-й, 64-й и 65-й научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых Петрозаводского государственного университета (г.

Петрозаводск, 2009, 2011, 2012); Шестнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (г. Волгоград, 2010); Восьмой национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (г. Москва, 2011); Конференции-конкурсе молодых физиков организаторами которого были Московское физическое общество, Физический институт им. П.Н. Лебедева, МГУ им. М.В. Ломоносова, МГТУ им. Н.Э. Баумана (г. Москва, 2012); Международной школе кристаллографии, 46-й Курс «The Future of Dynamic Structural Science» (Эриче, Италия, 2013) и на III Международной молодежной научной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (г. Москва, МИФИ, 2014).

Публикации

По результатам работы опубликовано три статьи в рецензируемых журналах (две из них в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ), тезисы/доклады на восьми международных и всероссийских конференциях и семинарах, а также выполнено (в соавторстве) написание научного отчета по проведению научно-исследовательских работ в рамках выполнения федеральной целевой программы.

Структура и объем работы

Содержание работы изложено на 184 страницах, включающих 171 страницу основного текста, 92 рисунка, 49 таблиц. Текст состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, содержащего 119 наименований.

Краткое содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Изложены основные положения, выносимые на защиту, приводится список публикаций и сведения об апробации работы.

В первой главе выполнен обзор российских и зарубежных литературных данных, имеющих по данной тематике в настоящее время. Глава включает в себя

четыре раздела. В первом разделе анализируются структурные особенности минералов класса силикатов, к которым относятся объекты исследования, и титаната стронция. Второй раздел представляет собой обзор имеющихся в литературе результатов исследований влияния механоактивации на структуру силикатов и сложных оксидов. В третьем разделе приведены литературные данные по компьютерному моделированию структуры силикатных стекол и расплавов.

Во **второй главе** изложены основные методики экспериментальных исследований и обработки экспериментальных данных, применяемые в процессе выполнения диссертационной работы. В первом разделе охарактеризованы исследуемые материалы, методика их приготовления и методика проведения рентгеноструктурных исследований. Во втором разделе изложена основа метода Ритвельда. В третьем разделе описана методика расчета радиусов координационных сфер и координационных чисел аморфных материалов. Также в главе представлены методика моделирования теоретических картин рассеяния совокупностью хаотически ориентированных искаженных и неискаженных кластеров и методика моделирования областей ближнего порядка в аморфно-кристаллических материалах методом молекулярной динамики.

В **третьей главе** изложены результаты рентгенографических исследований влияния механоактивации на воздухе и атмосфере углекислого газа на структурное состояние порошкового псевдоволластонита. Приведены результаты уточнения характеристик исходного кристаллического образца и кристаллической фазы механоактивированных аморфно-кристаллических образцов псевдоволластонита методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов. Показано, что МА в атмосфере углекислого газа замедляет аморфизацию псевдоволластонита. Установлено, что наряду с диффузным максимумом от аморфной фазы и линиями псевдоволластонита на рентгенограммах образцов, механоактивированных в течение 10 минут, присутствуют отражения, принадлежащие фазе CaCO_3 со структурой ватерита. Рассчитаны и проанализированы характеристики ближнего порядка

механоактивированных образцов псевдоволластонита методом Финбака-Уоррена. Определено, что в процессе МА происходит уменьшение числа кислородных соседей у атомов кальция. Как следствие, расстояния Ca-O, Ca-Ca и O-O в механоактивированных образцах занижены по сравнению с соответствующими средними значениями для кристалла. Установлено, что различие в характеристиках ближнего порядка для образцов псевдоволластонита, механоактивированных в атмосфере CO₂ и в воздухе, в основном наблюдается на сфере Ca-O(2) ($r = 2.48\text{\AA}$). В образцах, механоактивированных в течение 10 мин., уменьшение числа кислородных соседей на данной сфере выше при МА в CO₂. Представлены модели атомного строения областей ближнего упорядочения аморфного псевдоволластонита. Показано, что область ближнего упорядочения псевдоволластонита, механоактивированного в течение 30 минут, представляет собой механическую смесь трех типов кластеров: четыре элементарных ячейки псевдоволластонита, разупорядоченного в процессе молекулярно-динамического эксперимента, одна элементарная ячейка ватерита CaCO₃ и одна элементарная ячейка кварца SiO₂. Соотношение интенсивностей рассеяния составляет 75, 25 и 25 % соответственно, так что химический состав отвечает CaSi_{0.997}C_{0.014}O_{3.02}.

В **четвертой главе** приведены результаты исследования исходного порошкового сфена и образцов сфена, механоактивированных в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (центробежный фактор 40 g) в течение 30 минут в атмосферах воздуха и углекислого газа и в планетарной микромельнице Pulverisette 7 (центробежный фактор 95 g) в течение 30 мин., 13.5 и 19.5 часов на воздухе. Приведены результаты уточнения структурных характеристик исходного порошкового сфена. Установлено, что структура исходного порошка соответствует моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии P2₁/a. Рассчитаны и проанализированы характеристики структуры кристаллической составляющей механоактивированных в течение 30 минут образцов сфена методом Ритвельда. Установлено, что размол в течение 30 мин. оказывается недостаточно для достижения рентгеноаморфного состояния сфена.

Кристаллическая составляющая сфена не изменяет своих структурных характеристик в результате механоактивации.

Приведен расчет и анализ характеристик ближнего порядка механоактивированных образцов сфена. Установлено, что число кислородных соседей атомов кальция уменьшается только при МА в воздухе. Уменьшение числа кислородных соседей атома титана выражено наиболее ярко в образцах, механоактивированных в атмосфере углекислого газа CO_2 . Построены модели атомной структуры образцов, механоактивированных в течение 30 минут в мельницах с центробежными факторами 40 g и 95 g, и образца, механоактивированного в течение 13.5 часов на воздухе в мельнице с центробежным фактором 95 g.

В **пятой** главе обсуждаются результаты исследований влияния механоактивации на структуру цепочечного силиката - диопсида. Приведены результаты уточнения структурных характеристик кристаллического диопсида и результаты расчета радиусов r_i и размытий σ_i координационных сфер и координационных чисел N_i для механоактивированных образцов диопсида. Установлено, что для достижения рентгеноаморфного состояния диопсида требуется 65 часов. Механоактивация в атмосфере углекислого газа протекает медленнее, чем в воздухе. Механоактивация в атмосфере углекислого газа протекает медленнее, чем в воздухе, как и в исследованных выше силикатах. Механоактивация диопсида приводит к уменьшению числа кислородных соседей у атомов Са при размоле в воздухе. Число кислородных соседей атомов магния уменьшается только при размоле в течение 65 часов, однако наиболее интенсивно этот процесс протекает при размоле в воздухе.

В **шестой** главе приводятся результаты уточнения структурных характеристик образцов титаната стронция до и после механоактивации методом Ритвельда. На рентгенограммах механоактивированных образцов титаната стронция интенсивность отражений уменьшается, ширина отражений увеличивается, причём в атмосфере CO_2 процесс выражен отчётливее, чем в воздушной атмосфере. Анализ уширения пиков фазы SrTiO_3 показал, что при

механической обработке на воздухе кристаллиты деформируются медленнее, а уменьшение их размеров происходит более эффективно, чем при механоактивации в атмосфере углекислого газа. Кроме того, образцы SrTiO_3 , механоактивированные в течение 20 минут на воздухе и в атмосфере углекислого газа, являются трёхфазными. Они состоят из кубической SrTiO_3 , ромбической SrCO_3 и тетрагональной TiO_2 фаз. Содержание аморфной компоненты проявляется на рентгенограммах механоактивированных образцов только в виде возрастания фона.

В заключении изложены основные результаты работы и выводы.

Благодарности

Автор, в первую очередь, выражает огромную благодарность научному руководителю **к.ф.-м.н. доценту Л.А. Алешиной** за поддержку и помощь, оказанную на протяжении всей работы.

Также автор благодарит д.ф.-м.н. **Фофанова А.Д.** за помощь, ценные и критические замечания, предложения, выдвигаемые в процессе выполнения исследований, **Крупянского Д.С.** за помощь при анализе результатов. Кроме того, автор выражает глубокую признательность **Калинкину А.М.** (докт. хим. наук, заведующий лабораторией минерального сырья и силикатного синтеза, ИХТРЭМС, Апатиты) за предоставленные образцы.

Исследования были поддержаны Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг. № П801 от 24 мая 2010 г., а также Программой стратегического развития на 2012-2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Структурные особенности минералов класса силикатов

Силикаты - обширная и очень важная группа минералов. Многие силикаты входят в состав металлических руд, а среди нерудных полезных ископаемых силикаты преобладают. Многие силикаты являются породообразующими минералами магматических и метаморфических пород. Они входят в состав осадочных пород, иногда являясь и для них породообразующими. К силикатам относятся и некоторые драгоценные и поделочные камни: изумруд, аквамарин, топаз, гранат и др. [16-18].

Большое значение приобрели синтетические силикаты. В отличие от природных они могут быть однородны по составу и строению, свободны от посторонних примесей, поэтому их практическая значимость для техники и науки часто намного выше. Сфера применения синтетических силикатов почти также широка как и природных [19].

Основу внутреннего строения силикатов составляют кремнекислородные атомные радикалы типа $[\text{SiO}_4]^{4-}$, имеющие форму тетраэдров. Связь ионов O^{2-} с Si^{4+} гораздо сильнее, чем с металлами, присутствующими в кристаллической структуре силикатов. Классификация силикатов строится по способу сочетаний кремнекислородных тетраэдров. Они могут быть островными, кольцевыми, цепочечными, слоистыми, каркасными [16-18, 20].

Структуры островных силикатов наиболее компактны и прочны среди силикатов других подклассов. Для кольцевых силикатов характерны сложные и неплотные структуры.

1.1.1 Кольцевой силикат псевдоволластонит CaSiO_3

Псевдоволластонит ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) относится к классу кольцевых силикатов с изолированными группами из трех кремнекислородных тетраэдров (рис. 1.1a). Он

является высокотемпературной полиморфной формой волластонита (β -CaSiO₃). Полиморфный переход волластонит – псевдоволластонит протекает при температуре 1125°C.

Известно, что псевдоволластонит имеет 3 полиморфные модификации. Кристаллографические характеристики полиморфных модификаций псевдоволластонита приведены в табл. 1.1 [21-23].

Таблица 1.1 – Периоды (a, b, c) и углы (α , β , γ) элементарной ячейки, число формульных единиц на элементарную ячейку (Z), объём элементарной ячейки (V) и плотность (ρ) трёх полиморфных модификаций псевдоволластонита [21-23]

Модификация	1 α	2	3
Сингония	Трикл.	Монокл.	Монокл.
Пр. гр. сим.	C $\bar{1}$	C2/c	C2/c
a, Å	6.83÷6.90	6.8394	11.8322
b, Å	11.78÷11.895	11.8704	6.8624
c, Å	19.618÷20.68	19.6313	10.5297
α°	89.98÷90.12	90.00	90.00
β°	90.36÷90.80	90.667	111.245
γ°	89.93÷90.00	90.00	90.00
Z	24	24	12
V, Å ³	1597.0÷1664.7	1593.7	796.88
ρ , г/см ³	2.89	2.90	2.90

Псевдоволластонит 1 α кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа симметрии C $\bar{1}$. Всего на элементарную ячейку приходится 24 формульные единицы. Число базисных атомов 31 (табл. 1.2). Все базисные атомы кремния (6) и кислорода (18) находятся в частных позициях с кратностью 4. Из 7 базисных атомов кальция 5 занимают общие позиции, а 2 - частные с кратностью, равной 2-м.

Псевдоволластонит 2 кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии C2/c. Число базисных атомов 17 (табл. 1.2). Всего на элементарную ячейку приходится 24 формульные единицы. Четыре из 5 базисных атомов Ca находятся в частных позициях (кратность 4), один в общей с кратностью 8. Все три базисных атома кремния и 9 базисных атома кислорода занимают общие позиции данной пространственной группы.

Эти две модификации различаются только степенью искаженности структуры. Они характеризуются четырьмя слоями колец из трех тетраэдров SiO_4 , плоскости которых перпендикулярны оси c . Между слоями тетраэдров находятся слои кальция (рис. 1.1а).

Таблица 1.2 – Координаты атомов (в долях периодов) в элементарных ячейках полиморфных модификаций псевдоволластонита

Псевдоволластонит 1 α [23]				Псевдоволластонит 2 [22]			
Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c
Ca1	0.5000(0)	0.5000(0)	0.0000(0)	Ca1	0.00000(0)	0.00000(3)	0.00000(0)
Ca2	0.5115(2)	0.8357(1)	0.0004(5)	Ca2	0.00000(0)	0.34259(3)	0.25000(0)
Ca3	0.5002(3)	0.4964(1)	0.2501(4)	Ca3	0.00000(0)	0.32910(3)	0.75000(0)
Ca4	0.5004(3)	0.8436(1)	0.2500(4)	Ca4	0.00000(0)	0.00462(2)	0.75000(0)
Ca5	0.0006(3)	0.6722(2)	0.2500(4)	Ca5	0.01127(3)	0.33571(2)	0.00047(1)
Ca6	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	Si1	0.29298(4)	0.03898(3)	0.37507(1)
Ca7	0.4886(2)	0.8357(3)	0.4995(4)	Si2	0.09283(4)	0.17035(3)	0.12790(1)
Si1	0.2066(3)	0.5387(1)	0.1249(5)	Si3	0.29798(4)	0.29716(7)	0.37784(2)
Si2	0.2021(3)	0.7975(2)	0.1222(5)	O1	0.34734(12)	0.34508(7)	0.45190(4)
Si3	0.5926(2)	0.6702(1)	0.1278(5)	O2	0.15484(12)	0.48810(7)	0.19713(4)
Si4	0.4068(3)	0.6701(2)	0.3720(5)	O3	0.19052(12)	0.17222(7)	0.20205(4)
Si5	0.7933(3)	0.5387(1)	0.3749(4)	O4	0.05651(11)	0.28096(7)	0.37492(4)
Si6	0.7983(3)	0.7972(2)	0.3778(5)	O5	0.20071(12)	0.17028(7)	0.05692(4)
O1	0.1584(7)	0.4853(5)	0.0523(2)	O6	0.05217(12)	0.05793(7)	0.37380(4)
O2	0.1533(8)	0.8448(5)	0.0479(1)	O7	0.35429(13)	0.35084(7)	0.30682(4)
O3	0.7001(7)	0.6704(4)	0.0562(2)	O8	0.15804(12)	0.48546(7)	0.05278(4)
O4	0.1554(8)	0.4869(5)	0.1968(2)	O9	0.38933(12)	0.16744(6)	0.37627(4)
O5	0.1451(8)	0.8505(4)	0.1927(2)	Псевдоволластонит 3 [21]			
O6	0.6907(9)	0.6712(5)	0.2016(2)	Атом	x/a	y/b	z/c
O7	0.3094(8)	0.6712(5)	0.2981(2)	Ca1	0.0870(1)	0.2403(1)	0.4989(1)
O8	0.8435(8)	0.4873(4)	0.3030(2)	Ca2	0.2500(0)	0.2500(0)	0.0000(0)
O9	0.8544(8)	0.8494(4)	0.3067(2)	Si1	0.1278(1)	0.4530(1)	0.2445(1)
O10	0.3002(7)	0.6708(5)	0.4420(2)	Si2	0.0000(0)	0.8400(1)	0.2500(0)
O11	0.8426(7)	0.4855(4)	0.4460(2)	O1	0.1275(1)	0.4045(2)	0.0965(2)
O12	0.8478(8)	0.8458(4)	0.4512(2)	O2	0.2290(1)	0.3991(2)	0.3863(2)
O13	0.1117(7)	0.6669(4)	0.1235(1)	O3	0.1109(1)	0.6929(2)	0.2478(2)
O14	0.4480(7)	0.5584(4)	0.1261(1)	O4	0.0497(1)	0.9436(2)	0.3939(2)
O15	0.4428(7)	0.7797(4)	0.1254(1)	O5	0.0000(0)	0.3592(3)	0.2500(0)
O16	0.5538(7)	0.5580(4)	0.3741(1)				
O17	0.5566(6)	0.7804(4)	0.3748(1)				
O18	0.8898(7)	0.6676(4)	0.3757(1)				

Третья модификация также относится к моноклинной сингонии, но характеризуется элементарной ячейкой вдвое меньшего объёма (табл. 1.1), содержащей два слоя колец тетраэдров (рис. 1.1б).

Число базисных атомов 9 (табл. 1.2). Всего на элементарную ячейку приходится 12 формульных единиц. Из 2-х базисных атомов Ca и Si один находится в частной позиции (кратность 4) и один в общей с кратностью 8. Из 5-ти базисных атомов кислорода 4 занимают общие позиции данной пространственной группы и один – частную (кратность 4).

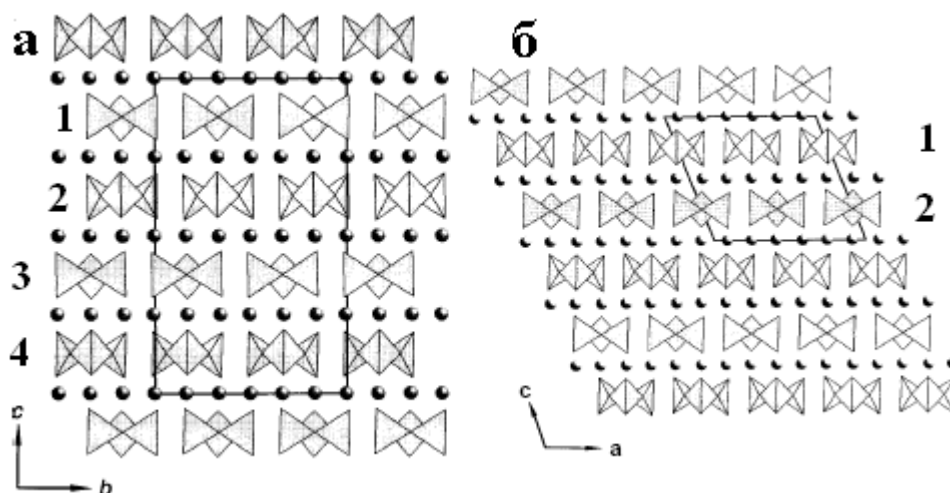


Рисунок 1.1 – Слои колец из трех тетраэдров и атомы кальция между ними в структурах полиморфных фаз псевдоволластонита [21]: а) 1 α , 2; б) 3

В четырехслойной структуре псевдоволластонитов и первый (1) и второй (2) слои колец тетраэдров расположены непосредственно друг над другом, а третий (3) слой смещен относительно второго на $1/6$ периода b (рис. 1.1а) [21, 22]. Четвертый (4) слой лежит под третьим.

В двухслойной структуре псевдоволластонита 3 второй слой тетраэдрических колец смещен относительно первого на $1/6$ периода a (рис. 1.1б). Таким образом, псевдоволластонит 3 является политипом первых двух фаз.

Следует отметить, что координатные оси a и b в двухслойной структуре поменяны местами по сравнению с соответствующими осями в четырехслойной (табл. 1.1).

Кальций находится в окружении восьми атомов кислорода, шесть из которых (O1, O2, O3) образуют октаэдр, а два (O14) являются мостиковыми

атомами колец тетраэдров (рис. 1.2а). Октаэдры деформированы в направлении оси c и связаны между собой ребрами (рис. 1.2б). Схема образования октаэдров показана на рис. 1.2а.

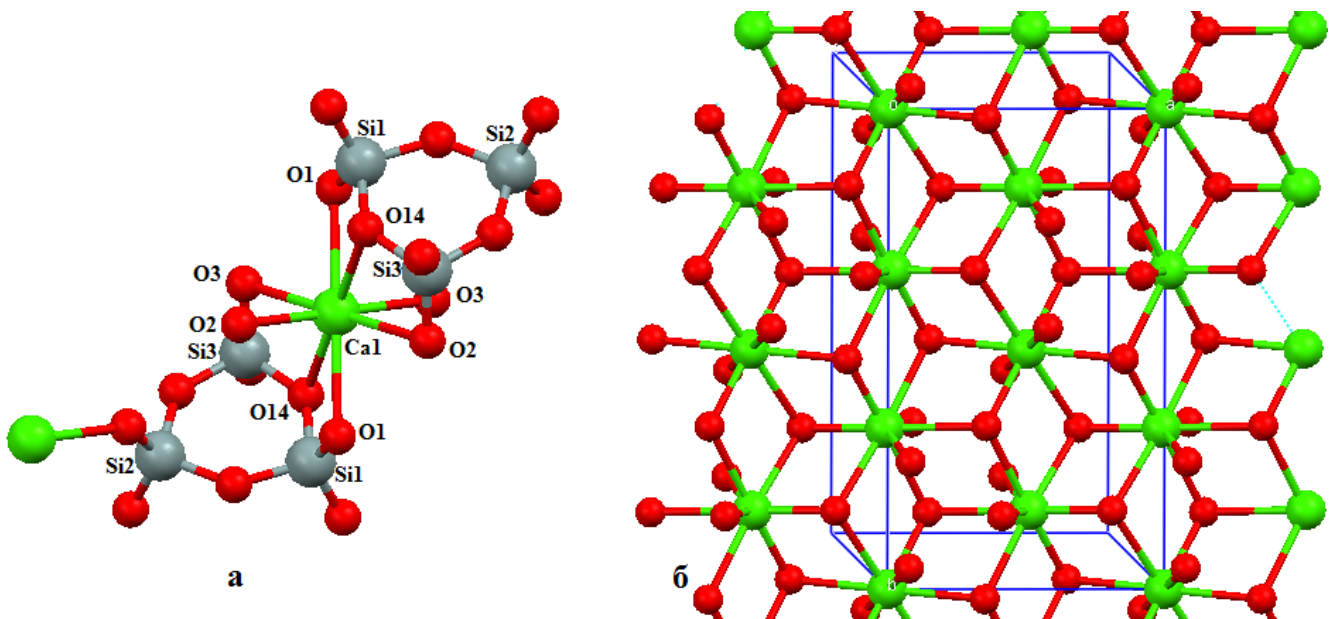


Рисунок 1.2 – Связь между координационными многогранниками в структуре псевдоволластонита: а) многогранники SiO_4 и CaO_8 ; б) многогранники CaO_8 [24]

1.1.2 Островной силикат сфен (титанит) CaTiSiO_5

Титанит является минералом подкласса островных силикатов с не связанными между собой одиночными кремнекислородными тетраэдрами (рис. 1.3а) и имеет 3 полиморфные модификации [16-18]. Все три фазы кристаллизуются в моноклинной сингонии. При комнатной температуре и нормальном давлении стабильна фаза с пространственной группой $P2_1/a$ [25-28]. При температуре 270°C происходит фазовый переход в высокотемпературную форму с сохранением сингонии, но с изменением пространственной группы на $A2/a$ [25-26, 28].

Фазовый переход от фазы с симметрией $P2_1/a$ к фазе с симметрией $A2/a$ происходит также при давлении 6.95 ГПа. Переход в обоих случаях носит деформационный характер, то есть все три фазы топологически идентичны. Фаза высокого давления $A2/a$ отличается от высокотемпературной фазы той же симметрии значениями периодов элементарной ячейки (табл. 1.3).

Таблица 1.3 – Периоды (a, b, c) и угол моноклинности (β) элементарной ячейки и координаты атомов в элементарных ячейках полиморфных модификаций титанита [26-28]

атом	P2 ₁ /a, 25°C [27]			A2/a, 270°C [28]			A2/a, 6.95 ГПа [26]		
	a = 7.068 Å, b = 8.714 Å c = 6.562 Å, β = 113.82 Å			a = 7.060 Å, b=8.737 Å c = 6.565 Å, β =113.7°			a = 6.891 Å, b = 8.6234 Å, c = 6.4065 Å, β = 113.06°		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Ca	0.2439	0.4184	0.2513	0.2500	0.4187	0.2500	0.250	0.4167	0.250
Ti	0.5124	0.2557	0.7498	0.5000	0.2500	0.7500	0.500	0.2500	0.750
Si	0.7494	0.4327	0.2493	0.7500	0.4331	0.2500	0.750	0.4380	0.250
O1	0.7497	0.3212	0.7498	0.7500	0.3197	0.7500	0.750	0.3110	0.750
O2	0.9095	0.3175	0.4329	0.9104	0.3160	0.4342	0.922	0.3212	0.429
O3	0.3813	0.4586	0.6448	0.3820	0.4600	0.6467	0.392	0.4660	0.641
O4	0.0870	0.1851	0.0626						
O5	0.6178	0.0381	0.8520						

Как следует из табл. 1.3, в низкотемпературной фазе все атомы находятся в общих положениях (x/a, y/b, z/c) пространственной группы P2₁/a. В высокотемпературной фазе и фазе высокого давления в общих положениях остаются только атомы O2 и O3, остальные занимают частные позиции.

В структуре всех трех фаз титанита цепочки TiO₆ октаэдров вытянуты вдоль оси a (рис. 1.3б). Повторяющейся единицей цепочки являются два наклоненных друг к другу октаэдра, связанных через атом кислорода O1.

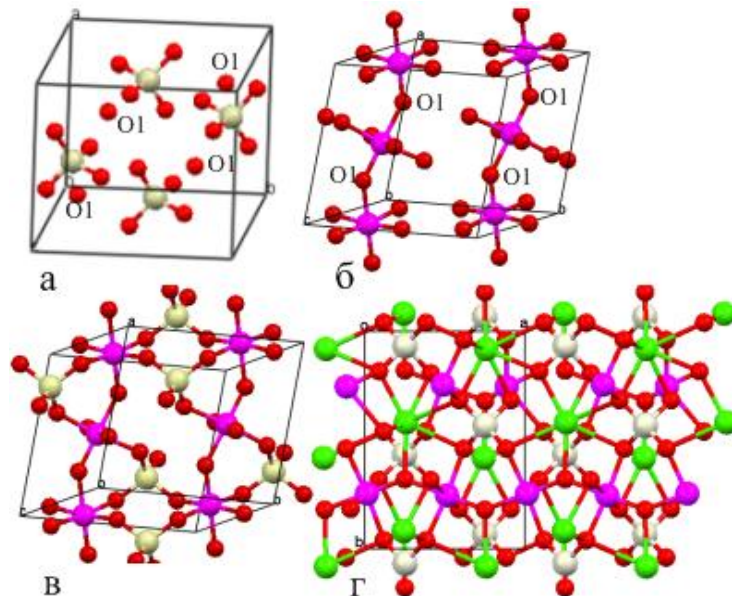


Рисунок 1.3 – Атомная структура титанита: а) расположение групп [SiO₄]⁴⁻ и атомов O1; б) цепочки октаэдров TiO₆; в) связь между октаэдрами TiO₆ и тетраэдрами SiO₄; г) расположение атомов Ca в пустотах сетки из октаэдров и тетраэдров, проекция на плоскость ab [24]

Во всех трех модификациях тетраэдры кремния связаны углами с октаэдрами титана (рис. 1.3в, 1.4а) и соединяют между собой цепочки октаэдров, образуя единую сетку. В пустотах этой сетки располагаются атомы кальция, оказываясь в окружении из 7 атомов кислорода. Таким образом, координационный полиэдр кальция представляет собой многогранник неправильной формы, в углах которого находятся 7 атомов кислорода. Колонки из полиэдров кальция вытянуты вдоль оси *c* и располагаются послойно в шахматном порядке (рис. 1.3г).

Диапазон межатомных расстояний в координационном полиэдре кальция изменяется от 2.28 до 2.68 Å, наиболее короткая связь Ca-O1 (табл. 1.4).

В низкотемпературной фазе симметрии $P2_1/a$ атом титана смещен из геометрического центра октаэдра по направлению к атому O1 (рис. 1.4б, 1.4в). В результате 4 связи Ti – O лежат в области от 1.984 до 2.025 Å, а две имеют длины 1.974 и 1.766 Å (рис. 1.4в, табл. 1.4). Две приходящиеся на элементарную ячейку цепочки октаэдров TiO_6 связаны центром симметрии (рис. 1.4б), так что в одной цепочке атомы титана смещены из центра октаэдра в положительном направлении оси *a* (up), а в другой – в противоположном направлении (down) [24, 25].

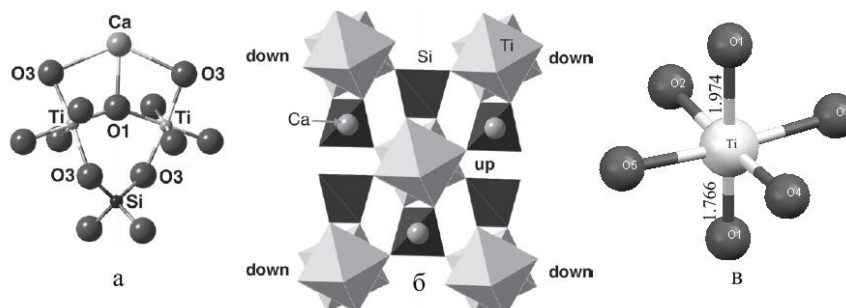


Рисунок 1.4 – а) Связь между ближайшими соседними октаэдрами титана, тетраэдром кремния и многогранником кальция; б) полиэдры титана и кремния и атомы кальция в пустотах между ними; в) ближайшее окружение атома титана в низкотемпературной фазе [24]

В табл. 1.4 приведены значения длин связей в координационных многогранниках Ca, Si и Ti в полиморфных фазах сфена. В низкотемпературной фазе в координационных полиэдрах кальция, кремния и титана все расстояния М-О (М - металл) различны (табл. 1.4).

Таблица 1.4 – Длины связей (Å) Ti-O, Ca-O и Si-O в структуре полиморфных фаз сфена [26-28]

низкотемпературная			высокотемпературная			высокого давления		
P2 ₁ /a, 25° C			A2/a, 270° C			A2/a, 6.5 ГПа		
Ca	O3	2.399	Ca	O3	2.415	Ca	O3	2.344
Ca	O4	2.414	Ca	O2	2.418	Ca	O2	2.421
Ca	O2	2.428	Ca	O3	2.415	Ca	O3	2.344
Ca	O5	2.425	Ca	O2	2.418	Ca	O2	2.421
Ca	O1	2.281	Ca	O1	2.286	Ca	O1	2.349
Ca	O3	2.672	Ca	O3	2.630	Ca	O3	2.500
Ca	O5	2.587	Ca	O3	2.630	Ca	O3	2.500
Si	O3	1.647	Si	O3	1.646	Si	O3	1.634
Si	O4	1.641	Si	O3	1.646	Si	O3	1.634
Si	O5	1.646	Si	O2	1.640	Si	O2	1.633
Si	O2	1.646	Si	O2	1.640	Si	O2	1.633
Ti	O1	1.766	Ti	O1	1.867	Ti	O1	1.801
Ti	O1	1.974	Ti	O1	1.867	Ti	O1	1.801
Ti	O2	1.984	Ti	O2	1.994	Ti	O2	2.007
Ti	O3	1.991	Ti	O2	1.994	Ti	O2	2.007
Ti	O4	2.014	Ti	O3	2.016	Ti	O3	2.026
Ti	O5	2.025	Ti	O3	2.016	Ti	O3	2.026

Общим для высокотемпературной фазы и фазы высокого давления является повышение симметрии октаэдра Ti-O за счет смещения катионов титана в геометрический центр октаэдра, так что расстояния Ti-O оказываются попарно равны (табл. 1.4). Попарно равными становятся и межатомные расстояния Ca-O и Si-O в двух других координационных полиэдрах (табл. 1.4). На рис. 1.5 приведена нумерация атомов в фазах с симметрией P2₁/a и A2/a [24].

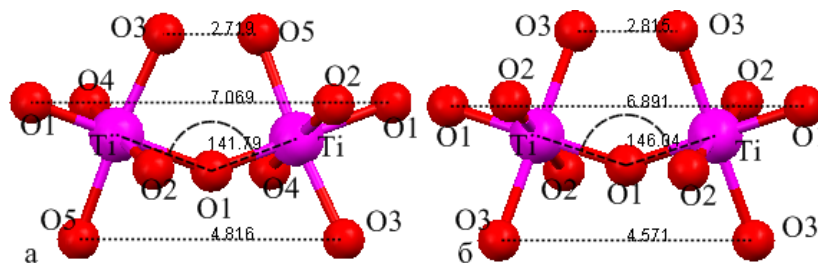


Рисунок 1.5 – Нумерация атомов в фазах с симметрией: а) - P2₁/a и б) - A2/a [24]

Расстояния и углы связи на рис. 1.5 б указаны для фазы высокого давления.

1.1.3 Цепочечный силикат диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

Диопсид – минерал семейства пироксенов группы цепочечных силикатов. По химическому составу диопсид является преимущественно кальций-магниевым силикатом с формулой $\text{CaMgSi}_2\text{O}_5$, но часть магния часто замещена некоторым количеством железа. По мере возрастания содержания железа диопсид переходит в геденбергит $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$.

Известно, что диопсид кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии $C2/c$.

В табл. 1.5 приведены периоды (a , b , c), угол моноклинности (β), число формульных единиц на элементарную ячейку (Z), объем элементарной ячейки (V) и плотность (ρ) диопсида.

Таблица 1.5 – Кристаллографические характеристики диопсида [29]

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $T = 24^\circ \text{C}$	
Сингония	моноклинная
Пр. гр. сим.	$C2/c1$
a , Å	9.746(4)
b , Å	8.899(5)
c , Å	5.251(6)
β°	105.63(6)
Z	4
V , Å ³	438.6(3)
ρ , г/см ³	3.28

На рис. 1.6 представлены различные аспекты структурной организации диопсида. Основой кристаллической структуры диопсида являются цепочки кремнекислородных тетраэдров SiO_4 (рис. 1.6а), вытянутые вдоль оси c . Тетраэдры SiO_4 связаны через анион O_3 . Эти цепочки соединяют между собой слои, состоящие из магниевых октаэдров и искаженных кальциевых многогранников – восьмивершинников: октаэдры плюс 2 атома кислорода с более короткой связью (рис. 1.6б, 1.6в).

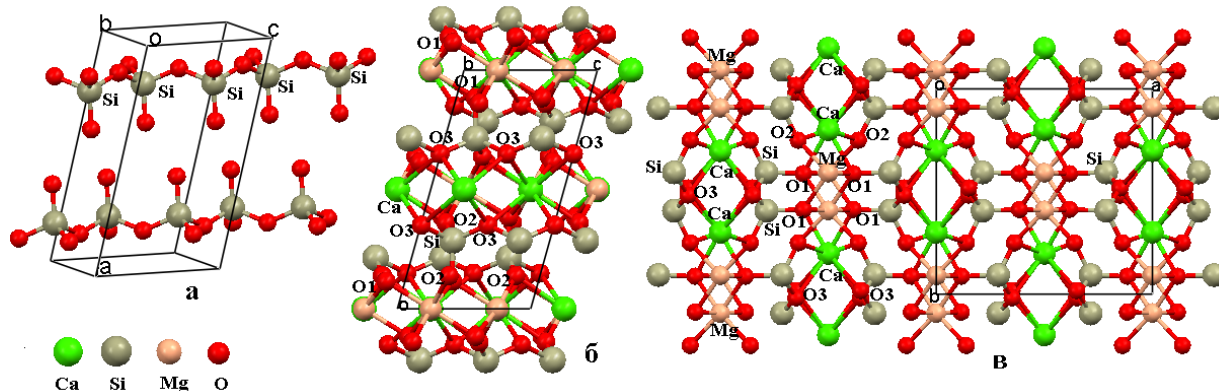


Рисунок 1.6 – Атомная структура диопсида: а) цепочки тетраэдров SiO_4 ; б) тетраэдры SiO_4 , связывающие слои, состоящие из магниевых октаэдров и искаженных кальциевых многогранников в проекции на плоскость bc ; в) мотив структуры диопсида в проекции на плоскость ab

Кальций находится в окружении 8-ми атомов кислорода. Магний окружен 6-ю атомами кислорода. Анион кислорода, находящийся в позиции O1, связан с двумя ионами магния и одним ионом кальция; анионы O2 и O3 окружены тремя катионами: Ca, Mg и Si.

В табл. 1.6 приведены значения длин связей в координационных многогранниках Ca, Si и Mg диопсида.

Таблица 1.6 – Расстояния между анионами и катионами в координационных многогранниках диопсида [29]

T = 24° C					
Ca	O1	2.360	Si	O2	1.585
Ca	O1	2.360	Si	O3	1.664
Ca	O2	2.353	Si	O3	1.687
Ca	O2	2.353	Mg	O1	2.115
Ca	O3	2.561	Mg	O1	2.115
Ca	O3	2.717	Mg	O1	2.065
Ca	O3	2.561	Mg	O1	2.065
Ca	O3	2.717	Mg	O2	2.050
Si	O1	1.602	Mg	O2	2.050

1.1.4 Титанат стронция SrTiO_3

Титанат стронция при комнатной температуре кристаллизуется в кубической структуре типа перовскита ABO_3 (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}m$) с

периодом решетки $a = 3.904 \text{ \AA}$ и плотностью $\rho = 5.12 \text{ г/см}^3$. Объем элементарной ячейки $V = 59.3(5) \text{ \AA}^3$, число формульных единиц на ячейку $Z = 1$ [30].

На рис. 1.7а показана элементарная ячейка кубической фазы титаната стронция [31]. Шесть атомов кислорода O образуют вокруг атома титана Ti октаэдр (рис.1.7а), в то время как каждый из атомов Sr окружен четырьмя TiO_6 октаэдрами. Таким образом, каждый атом стронция Sr координируется 12-ю атомами кислорода O. Координационный полиэдр атомов стронция Sr представляет собой кубооктаэдр, в котором расстояния Sr-O и O-O составляют 2.761 \AA (рис. 1.7б).

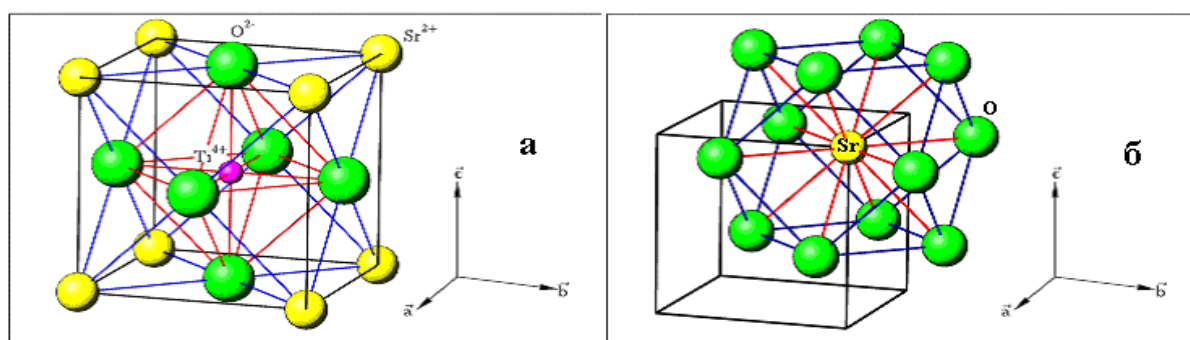


Рисунок 1.7 – Атомная структура титаната стронция: а) элементарная ячейка SrTiO_3 ; б) координационный полиэдр атомов Sr в SrTiO_3 [31]

При охлаждении титаната стронция ниже температуры $T = 105\text{-}110\text{K}$ происходит структурный фазовый переход в тетрагональную (пр. гр. $I4/mcm$) структуру из-за разворота соседних кислородных октаэдров на углы равные 2° во взаимнопротивоположных направлениях. Ниже температуры $T = 100\text{K}$ происходит двойникование (образование областей с различной ориентацией кристаллической структуры). Двойники, параллельные друг другу в направлении $[011]$, с шириной $10\text{-}50 \text{ мкм}$ являются сегнетоэлектрическими доменами (области однородной спонтанной поляризации). В диапазоне температур $T = 55\text{K}\text{-}35\text{K}$ происходит переход в орторомбическую фазу (пр. гр. $Ima2$) и при температуре ниже 10K в ромбоэдрическую [30]. На рис. 1.8 представлены элементарные ячейки тетрагональной и орторомбической фаз титаната стронция.

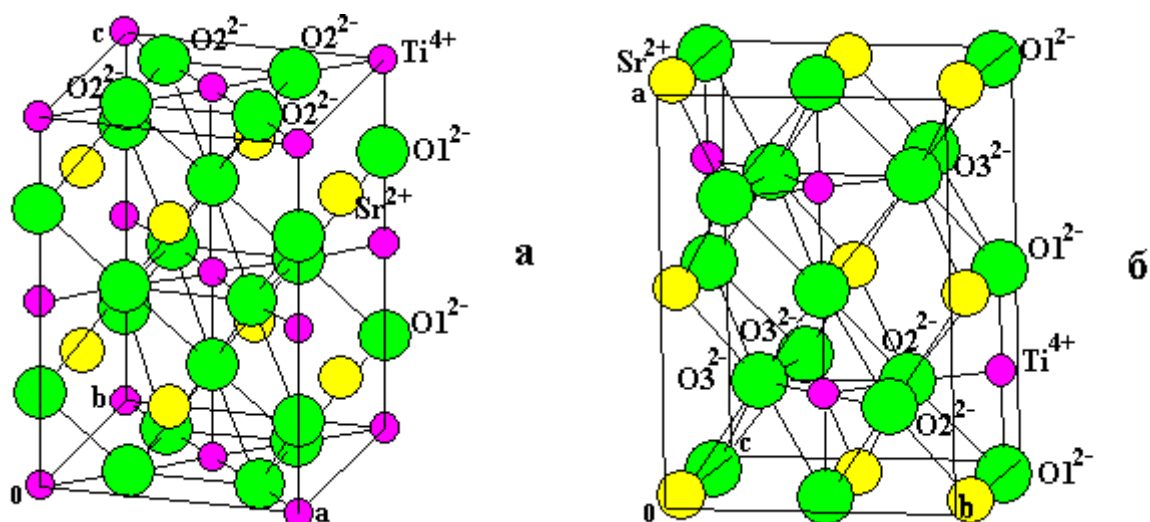


Рисунок 1.8 – Элементарные ячейки полиморфных модификаций титаната стронция: а) тетрагональная фаза; б) орторомбическая фаза.

В табл. 1.7 представлены кристаллографические характеристики полиморфов титаната стронция.

Таблица 1.7 – Периоды (a, b, c) и объём (V) элементарной ячейки, число формульных единиц на элементарную ячейку (Z), плотность (ρ) и координаты атомов в элементарных ячейках полиморфных фаз титаната стронция [32-34]

Модификация SrTiO_3	1 [32]			2 [33]			3 [34]		
Пр. гр. сим.	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$			I4/mcm			$\text{Ima}2$		
Сингония	Кубическая			Тетрагональная			Ромбическая		
Периоды, Å	a = 3.9046			a = 5.507, c = 7.796			a = 7.8341, b = 5.5036, c = 5.5043		
Z	1			4			4		
V, Å ³	59.53			236.43			237.32		
ρ , г/см ³	5.120			5.121			5.127		
атом	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Sr	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5000	0.2500	0.5000	0.5000	0.2508
Ti	0.5000	0.5000	0.5000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2500	0.00044	0.25224
O1	0.0000	0.5000	0.5000	0.0000	0.0000	0.2500	0.5000	0.0000	0.2460
O2				0.2412	0.7412	0.0000	0.2500	0.2247	0.9715
O3							0.7500	0.2246	0.5222

Как следует из табл. 1.7, во всех фазах все атомы находятся в частных положениях соответствующих пространственных групп.

1.2 Влияние механоактивации на структурное состояние материалов

Активация это интенсификация физико-химических процессов за счет различных способов выведения системы из стабильного состояния. Механоактивация – процесс механической обработки, в результате которого образуются вещества с возросшей химической активностью [35, 36].

Еще в послевоенные годы прибалтийский инженер Йоханес Хинт обнаружил, что сырьё для кирпичей, прошедшее помол в модифицированном высокоскоростном дезинтеграторе, приобретает совершенно новые свойства, в частности, многократно увеличивалась прочность приготовленных из него изделий. На тот момент этот эффект невозможно было объяснить тривиальным дополнительным измельчением компонентов, поскольку имели место некие новые явления. Впоследствии их назвали механохимическими превращениями. Материал, полученный из извести и песка, прошедших механохимическую активацию, Хинт назвал силикальцит.

Активность материалов увеличивается после измельчения их в различных устройствах, сочетающих в себе высокие значения частоты и силы механического воздействия: вибромельницах (высоко энергонагруженных мельницах-активаторах), центробежных планетарных и струйных мельницах, дезинтеграторах, планетарно-шаровых мельницах Голосова и т. д. Все эти устройства отличаются друг от друга конструкцией, способом или принципом обработки, а также степенью измельчения материала. Из них наиболее просты в эксплуатации, технологичны и дешевы – вибромельницы [1].

С помощью вибромельниц повышенной напряженности удаётся достигнуть дисперсности порядка 0,3 мкм. Сверхзвуковые струйные мельницы позволяют измельчить материал до 0,2 мкм. Планетарные мельницы могут обеспечить для некоторых хрупких материалов среднюю дисперсность около 0,02 мкм, то есть достичь результатов, полученных немеханическими методами [1].

В данном разделе анализируются результаты исследований в области механоактивации силикатов.

В работе [37] было проведено сравнительное изучение процессов, протекающих при механической активации перовскита, сфена и волластонита в воздушной среде и в атмосфере углекислого газа. Механоактивацию образцов проводили в планетарной мельнице АГО-2 [38] в воздушной среде и в атмосфере CO_2 в течение 30 минут, а также в механической агатовой ступке Fritsch (модель 2) в условиях окружающей среды при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 30 -40 % в течение 36 часов.

Было обнаружено, что перовскит и волластонит гораздо активнее поглощают углекислый газ при механических воздействиях по сравнению со сфеном. При этом степени карбонизации перовскита и волластонита практически совпадали.

Полученный результат, в целом, подтвердил обнаруженную ранее закономерность [39-44]: возрастание способности минерала к поглощению CO_2 при механоактивации с увеличением доли CaO в его химической формуле.

По данным рентгеновского анализа было установлено, что механоактивация перовскита в центробежно-планетарной мельнице в течение 30 мин. в воздушной среде приводит к заметному снижению интенсивности всех рефлексов, но полной аморфизации не наблюдается.

Анализ рентгенограмм образцов перовскита, активированных в АГО-2 воздушной среде и в атмосфере диоксида углерода показал, что снижение интенсивности и уширение рефлексов перовскита в результате механоактивации в среде CO_2 выражено сильнее, чем на воздухе, но полной аморфизации материала за 30 минут не происходит.

В работах [42] было обнаружено, что при тонком измельчении в механической агатовой ступке диоксида и других силикатов кальция и магния (в обычных условиях фактически инертных к CO_2) происходит значительное поглощение CO_2 из воздуха. Это взаимодействие не приводит к переводу силикатов в соответствующие карбонаты. Поглощение атмосферного CO_2 при механической активации происходит наряду со значительной аморфизацией и гидратацией измельчаемого образца. Рефлексы кальцита CaCO_3 , доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и других карбонатов при этом не появляются.

Обнаруженный эффект обусловлен не хемосорбцией углекислого газа поверхностью частиц силикатных порошков или механохимической трансформацией силиката в карбонат, а эффектом массивованного внедрения молекул CO_2 в силикат. Углекислый газ при этом гомогенно «растворяется» на молекулярном уровне в структурно разупорядоченной силикатной матрице в виде искаженных CO_3^{2-} -ионов. Содержание карбоната в образцах в пересчете на CaCO_3 , как показали эксперименты, в том числе в контролируемой атмосфере CO_2 , достигало в измельченных образцах диопсида ~50 мас. %.

В работе [44] также были исследованы процессы, протекающие при механической активации сфена CaTiSiO_5 Хибинского месторождения в механической агатовой ступке и планетарной мельнице АГО-3. Было показано, что на рентгенограммах образцов сфена при увеличении времени активации наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов и их уширение, что свидетельствует о возрастании степени аморфизации измельчаемого минерала. Дифрактограммы образцов сфена показывают, что механоактивация в механической ступке приводит к их аморфизации, однако, степень нарушений кристаллической структуры относительно невелика. В наибольшей степени аморфизирован образец после механоактивации в течение 30 мин в планетарной мельнице (С-П).

В работе [45] была исследована механическая активация природного диопсида с использованием различных активаторов: АЛ-1000, планетарной мельницы АГО-2, агатовой шаровой вибромельницы SPEX и шаровой фарфоровой мельнице. Было показано, что в зависимости от вида механической активации возможны два типа поглощения CO_2 диопсидом. Если измельчение не сопровождается нарушениями кристаллической структуры, то сорбция CO_2 на поверхности диопсида аналогична сорбции на оксидах металлов в виде неискаженных CO_3^{2-} - групп. В случае же аморфизации диопсида при механической активации диоксид углерода поглощается образцом в виде искаженных карбонатных групп аналогично растворению CO_2 в силикатных расплавах.

Было установлено [46], что механическая активация перовскита в атмосфере CO_2 сопровождается значительной хемосорбцией диоксида углерода перовскитом с образованием карбонатных групп не только на поверхности, но и в объеме структурно разупорядоченных частиц перовскита. Кроме того, было обнаружено, что атмосфера углекислого газа способствует более интенсивному накоплению структурных нарушений в перовските при механических воздействиях, в то время как диспергирование более эффективно протекает в воздушной атмосфере.

В работе [47] были проведены рентгенографические исследования образцов диопсида после длительного размола их в атмосферах воздуха и углекислого газа в модифицированном виброистирателе 75Т-ДРМ в течение 65 часов. Кроме того, в работе [47] был проведен анализ теоретически вычисленных картин рассеяния рентгеновских лучей кластерами, состоящими из различного числа элементарных ячеек диопсида до и после МДЭ.

Анализ картин рассеяния показал, что разупорядочение структуры кластера, состоящего из $2 \times 2 \times 1$ элементарных ячеек диопсида, приближает модельную область когерентного рассеяния к виду, полученному в ходе рентгеноструктурного эксперимента [47].

Авторам [47] удалось добиться хорошего соответствия экспериментальной кривой интенсивности рассеяния и теоретически рассчитанной для модели, в которой вклад на 50% обусловлен атомами кластера, состоящего из четырех элементарных ячеек диопсида, и на 50% - атомами области, разупорядоченной в процессе МДЭ (рис. 1.9).

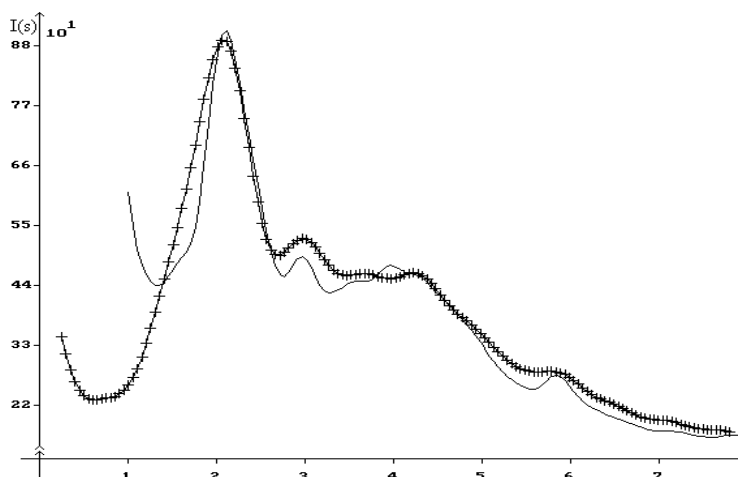


Рисунок 1.9 – Распределение интенсивности рассеяния в электронных единицах: образцом диопсида после 65-ти часов помолта на воздухе – +++++ кривая, теоретически рассчитанная кривая рассеяния объектом, состоящим из кристаллитов диопсида ($2 \times 2 \times 1$ элементарные ячейки, атомы которых подвергнуты случайному смещению), занимающих 50% облучаемого объема, и кластеров, сформированных в процессе МДЭ (50% объема) [47]

Авторами [47] было выдвинуто предположение, что размолотый в течение 65 часов диопсид может представлять собой частицы, реальная структура которых сочетает практически неискаженное кристаллическое ядро и сильно разупорядоченный поверхностный слой.

Таким образом, в работе [47] было установлено, что в изучаемом образце, наряду с «рентгеноаморфной» фазой, присутствует некоторое количество поликристаллического диопсида. Размолотый на воздухе диопсид состоит из областей когерентного рассеяния нанометровых размеров двух типов (в соотношении 1:1): искаженных кристаллических областей со структурой диопсида и аморфизированных областей, в которых катионы кальция и магния разупорядочены, а кремнекислородные тетраэдры образуют сильно искаженные цепочки.

Авторы [47] сопоставили кривые интенсивностей рассеяния образцом, помолотым в CO_2 и теоретически рассчитанные на основе мелкокристаллитной модели кривые для доломита (CaMgC_2O_6) и кальцита (CaCO_3). В результате, чего была выдвинута гипотеза о том, что различие в дифракционных картинах образцов диопсида, полученных в разных атмосферах, можно описать на основе

областей когерентного рассеяния, организованных по типу кальцита или доломита [47].

Авторами [47] показано, что вклад в картину рассеяния образцом диопсида, помолотом в атмосфере CO_2 , дают области когерентного рассеяния, сформированные трансляцией $1/3$ элементарной ячейки CaCO_3 .

На рис. 1.10 показана теоретическая картина рассеяния, рассчитанная в предположении механической смеси областей когерентного рассеяния пяти типов: 80% интенсивности рассеяния кластером $3 \times 3 \times 1$ ячеек, состоящих из $1/3$ элементарной ячейки CaCO_3 ; 40% интенсивности рассеяния моделью, описывающей структуру помолотого на воздухе диопсида; 30% интенсивности рассеяния кластером диопсида, из которого были удалены атомы кальция и кислорода (MgSi_2O_5), после релаксации МДЭ; 10% кривой рассеяния кластером $3 \times 3 \times 1$ ячеек, состоящих из $1/6$ ячейки доломита CaMgC_2O_6 ; 10% кривой рассеяния кластером $3 \times 3 \times 1$ ячеек, состоящих из $1/3$ ячейки доломита CaMgC_2O_6 [47].

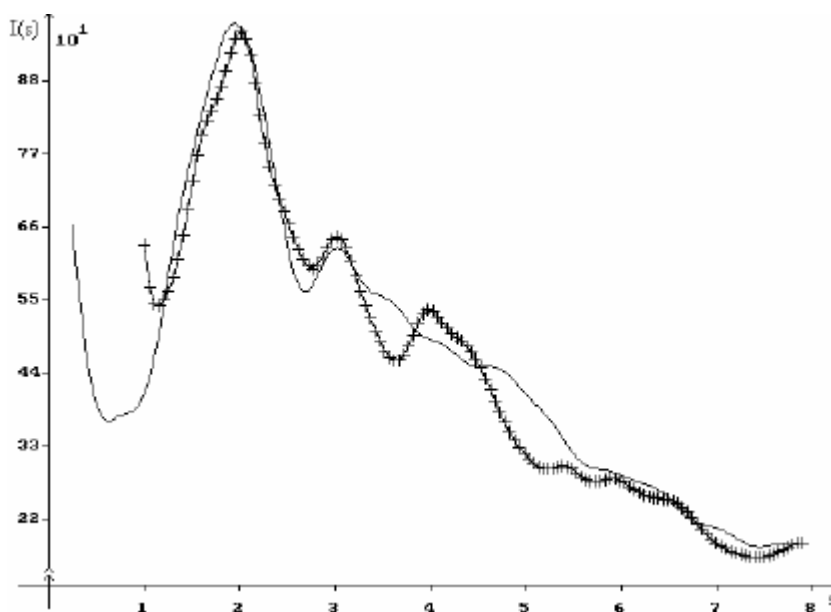


Рисунок 1.10 – Распределение интенсивности рассеяния образцом диопсида, помолотого в атмосфере CO_2 , и теоретически рассчитанная кривая (+++++) как сумма интенсивности рассеяния 5-ти типов ОКР [47]

Такая механическая смесь соответствовала материалу с составом $\text{Ca}_{1.4}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{1.2}\text{O}_{7.5}$. Экспериментально измеренная интенсивность рассеяния была нормирована на состав $\text{CaMgSi}_2\text{C}_{1.3}\text{O}_{8.6}$. Данная формульная единица

получается при условии, что все различие в плотности образцов (21.4 масс.%) обусловлено поглощением CO_2 [47].

Анализируя ход кривых, представленных на рис. 1.10, авторы [47] отметили, что в интервале $3 \div 5.5 \text{ \AA}^{-1}$ значений модуля дифракционного вектора совпадение теоретической и экспериментальной кривых распределения интенсивности рассеяния неудовлетворительно. Основное расхождение теоретической и экспериментальной кривых приходится на область третьего максимума теоретической кривой, возникающего в результате интерференции волн, рассеянных атомами кремния и кислорода. В работе [47] было высказано предположение, что при взаимодействии углекислого газа с поверхностью диоксида в процессе помола происходит более сильная дезорганизация кремний-кислородной подсистемы по сравнению с предложенной моделью. Возможно, эта дезорганизация обусловлена присоединением CO_3 -групп к кремнекислородным тетраэдрам через общий атом кислорода. Однако провести компьютерные эксперименты методом молекулярной динамики по моделированию данного процесса в работе [47] не удалось из-за отсутствия в литературе данных о коэффициентах в потенциале Борна-Майера, описывающим взаимодействие атомов углерода и кислорода. Судя по литературным данным [48, 49], в компьютерных экспериментах для описания взаимодействия пар атомов C–O используются только потенциалы Морзе или Леннарда-Джонса из-за сильной ковалентности связи [47].

Таким образом, к настоящему времени выполнен ряд работ по исследованиям механизма и кинетических закономерностей механосорбции CO_2 силикатами и сложными оксидами, однако данных о количественных характеристиках структурного состояния механоактивированных образцов (значениях радиусов координационных сфер и координационных чисел рентгеноаморфных материалов, размерах и формы упорядоченных областей) и их изменениях в зависимости от времени и среды, в которой проводилась механоактивация, в литературе практически не встречается.

1.3 Компьютерное моделирование структуры силикатных стекол

Рентгеноаморфные и ультрадисперсные материалы изотропны, и, как следствие, изотропны и их дифракционные картины. Поэтому пространственное расположение атомов в областях ближнего упорядочения удастся восстановить, лишь используя методы компьютерного моделирования.

В общем случае химические связи в минералах представляют собой нечто среднее между ковалентным и ионным типами. Однако кулоновский вклад определяет для неорганического кристалла около 90% всей энергии, что позволяет описывать многие структуры различных классов химических соединений в рамках ионного приближения [50].

Среди наиболее сложных проблем, возникающих при молекулярно-динамическом моделировании, выделяют проблему оптимального выбора межатомных потенциалов взаимодействия, а также подбор эффективных зарядов атомов. Предполагается, что межатомные потенциалы можно выбрать таким образом, чтобы воспроизвести различные физические свойства минералов - структурные свойства, межатомные расстояния, упругие и термодинамические характеристики и ряд других [50].

Компьютерное моделирование структуры силикатных стекол проводилось в целом ряде работ [51-69].

В работах [51, 52] методами дифракции рентгеновских лучей и раман-спектроскопии была исследована структура стекол $MgSiO_3$ и $CaSiO_3$.

Рентгеновские дифракционные картины рассеяния были получены на дифрактометре Rigaku AFC-3 на $MoK\alpha$ излучении с графитовым монохроматором. Сканирование рентгеновской дифракционной картины производилось в пошаговом режиме в интервале углов 2θ от 5° до 135° с шагом 0.5° . Время съемки в каждой точке 300 сек.

Функция радиального распределения $D(r)$, корреляционная функция $G(r)$ и интерференционная функция $Si(S)$ для модели рассчитывались по формулам (1- 4):

$$D(r) = 4\pi r^2 g_0 + \left(\sum_m \bar{K}_m \right)^2 \frac{2r}{\pi} \int_0^{S_{\max}} \text{Si}(S) \sin(rS) dS, \quad (1)$$

$$G(r) = 1 + \frac{\left(\sum_m \bar{K}_m \right)^2}{2\pi^2 g_0 r} \int_0^{S_{\max}} \text{Si}(S) \sin(rS) dS, \quad (2)$$

$$g_0 = \left(\sum_m \bar{K}_m \right)^2 \rho_0, \quad (3)$$

$$\text{Si}(S) = \frac{S \cdot [\Gamma_{\text{eu}}^{\text{coh}}(S) - \sum_m f_m^2(S)]}{\left(\sum_m f_m(S) \right)^2}, \quad (4)$$

где ρ_0 – число формульных единиц на \AA^3 , \bar{K}_m – эффективное число электронов в атоме с номером m , $f_m(S)$ – функция атомного рассеяния для атома m , $\Gamma_{\text{eu}}^{\text{coh}}(S)$ – интенсивность когерентного рассеяния.

На рис. 1.11 приведены результаты сравнения кривых распределения интенсивности рассеяния $\Gamma_{\text{eu}}^{\text{coh}}(S)$ и $D(r)$ для MgSiO_3 с соответствующими данными для стекла SiO_2 [51].

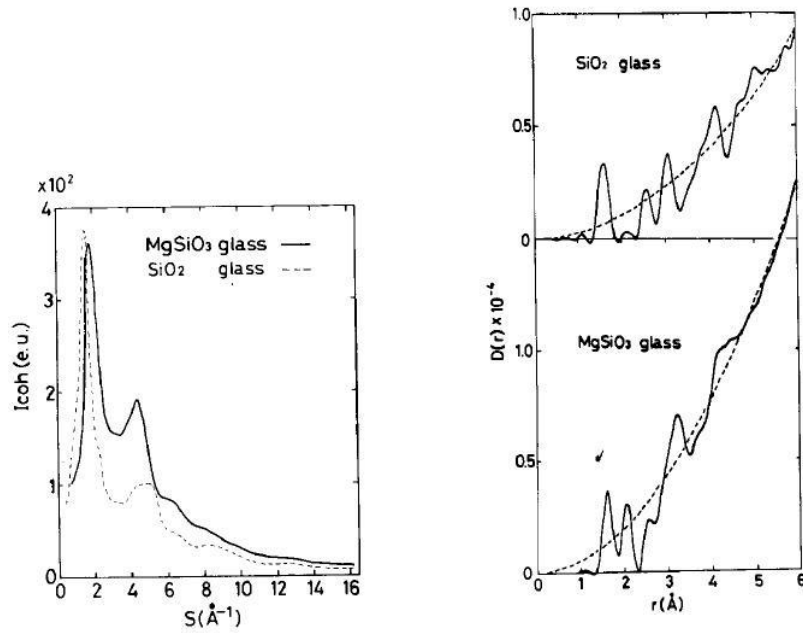


Рисунок 1.11 – Кривые распределения интенсивности когерентного рассеяния $\Gamma_{\text{eu}}^{\text{coh}}(S)$ и кривые $D(r)$ для MgSiO_3 и SiO_2 стекол [51]

Кривые радиального распределения электронной плотности для MgSiO_3 и CaSiO_3 стёкол в сравнении с соответствующими данными для стекла SiO_2 приведены на рис. 1.12.

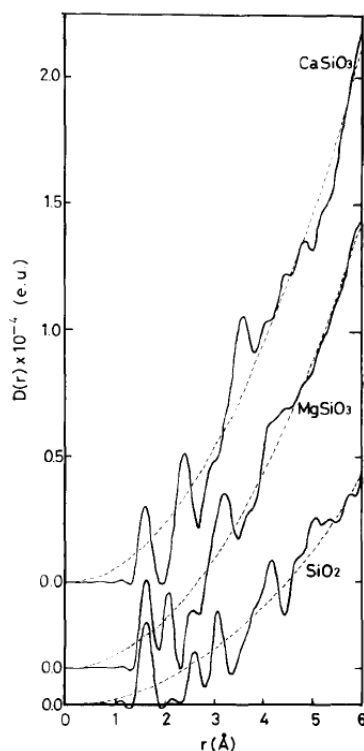


Рисунок 1.12 – Кривые радиального распределения электронной плотности для CaSiO_3 , MgSiO_3 и SiO_2 стекла [52]

На кривой $D(r)$ для стекла MgSiO_3 [51] наблюдается пять пиков при значениях расстояний r равных 1.63, 2.08, 2.58, 3.25 и 4.2 Å (рис. 1.11). Расстояние 1.63 Å соответствует парам Si-O, а расстояние 2.08 Å - Mg-O. В случае стекла CaSiO_3 [52] на кривой радиального распределения электронной плотности наблюдается всего три пика на расстояниях 1.64, 2.43 и 3.64 Å (рис. 1.12). Первый пик на кривой $D(r)$ для CaSiO_3 совпадает по положению с таковым для SiO_2 и соответствует парам Si-O. Второй пик на расстоянии 2.43 Å представляет собой суперпозицию пиков: расстояние 2.34 Å соответствует четырём парам Ca-O, $r = 2.54$ Å соответствует двум парам Ca-O и $r = 2.67$ Å - пяти парам O-O. Полученное значение среднего координационного числа для Si составило 4.1 для всех указанных выше стекол.

Кривые $G(r)$ для MgSiO_3 и CaSiO_3 стекла приведены на рис. 1.13. Авторы делают вывод, что дальность корреляции в расположении атомов больше в случае CaSiO_3 стекла.

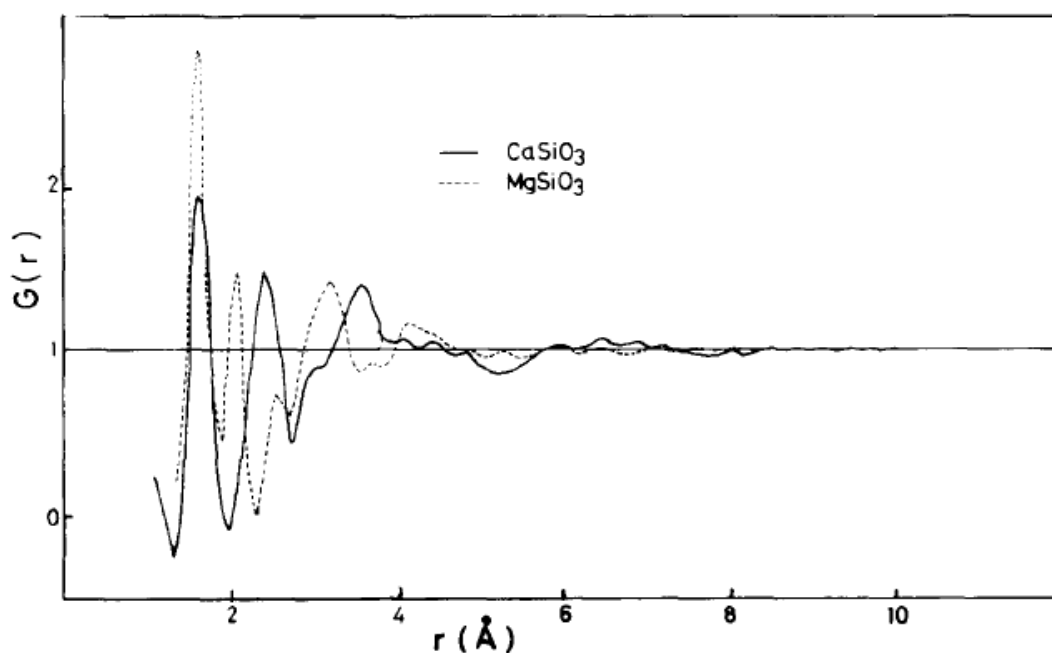


Рисунок 1.13 – Корреляционные функции $G(r)$ для CaSiO_3 и MgSiO_3 стекол [52]

Для того чтобы определить, как связаны тетраэдры SiO_4 , авторами [51, 52] была построена структурная модель стекол MgSiO_3 и CaSiO_3 на основе кристаллической структуры пижонита $((\text{Mg,Fe,Ca})\text{SiO}_3)$. В кристаллической структуре пижонита две независимые одиночные цепочки тетраэдров SiO_4 вытянутые вдоль оси c (рис. 1.14). Ориентация тетраэдров SiO_4 показана на рис. 1.14. Катионы, связывающие цепочки тетраэдров SiO_4 , находятся в двух неэквивалентных позициях – M1 и M2. Позиция M1 представляет собой почти идеальный кислородный октаэдр. Позиция M2 – искаженный кислородный многогранник с координационным числом 7. Оба кислородных полиэдра образованы кислородом, находящимся в свободных вершинах тетраэдров. У каждого иона Mg^{2+} имеется 4 кислородных соседа на расстоянии 2.08 \AA и ещё два на расстоянии 2.5 \AA .

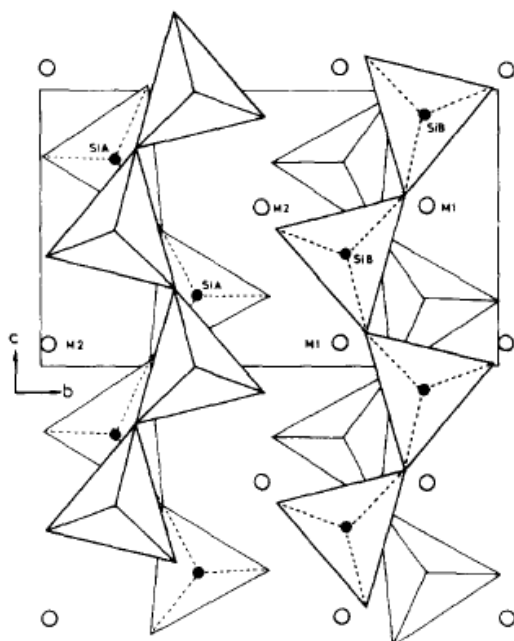


Рисунок 1.14 – Структура пижонита [51]

Кривые распределения интенсивности рассеяния для моделей были рассчитаны по формуле Дебая:

$$I_{eu}(S) = \sum \sum N_{mn} f_m(S) f_n(S) \exp(-B_{mn} S^2) \sin(r_{mn} S) / (r_{mn} S), \quad (5)$$

где N_{mn} – число пар атомов m-n, B_{mn} – температурный фактор для пар атомов m-n.

Беспорядок в структуру моделей вводился путём использования фиктивного температурного фактора (фактора Дебая-Валлера в кристаллах).

Значения смещений зависели от сорта пар атомов и возрастали в следующем порядке: металл-металл, металл-кислород, кислород-кислород. Кроме того, они возрастали с ростом межатомных расстояний. Атомные пары с межатомными расстояниями, лежащими в пределах от 3.1 до 6.1 Å, принимались за Si-O пары. Для пересчета использовалось эффективное число электронов в атомах. Например, одна пара Mg-O соответствовала 0.8 пар Si-O. Затем атомные пары были объединены с интервалом 0.2 Å для упрощения расчета. Было получено 26 видов пар. Параметры модели были уточнены методом наименьших квадратов [53] для достижения лучшего соответствия между наблюдаемой и расчетной кривой. Первоначально уточнялся только температурный фактор для пар с расстояниями близкими к 6 Å. Затем ближайшие соседи Mg-O были разбиты

на 2 группы: 4 с расстоянием 2.08 Å и 2 с расстоянием 2.5 Å, так как координационное число, рассчитанное из площади под максимумом с $r = 2.08$ Å, равнялось 4.

Рассчитанные из интенсивности рассеяния по формуле (4) $Si(S)$ для моделей сравниваются с соответствующими данными, рассчитанными из эксперимента. Результаты расчёта кривых распределения $Si(S)$ представлены на рис. 1.15. Фактор недоверности $R = \sum |I_{obs} - I_{calc}| / \sum |I_{obs}|$ составлял 0.14.

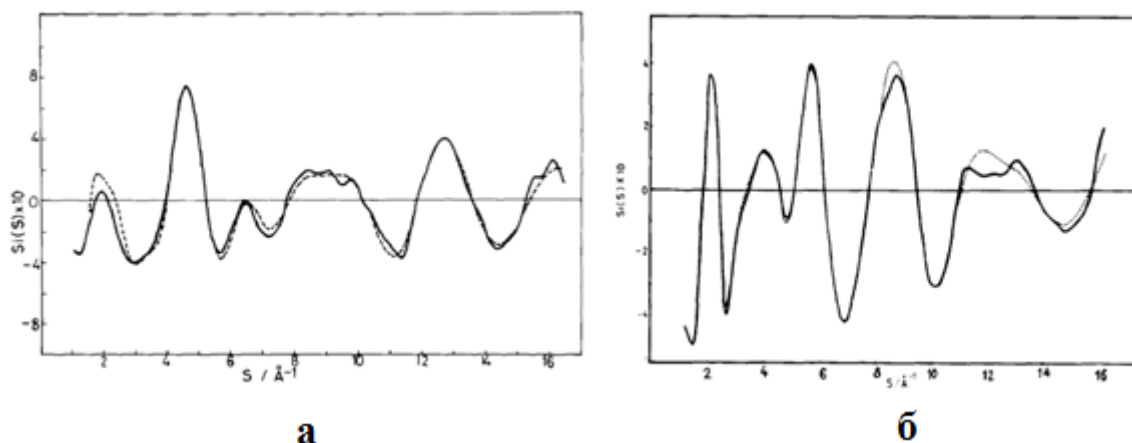


Рисунок 1.15 – Экспериментальная (сплошная линия) и рассчитанная на основе модели пижонита ((Mg,Fe,Ca)SiO₃) (пунктирная линия) кривые $Si(S)$ для стекол: а) MgSiO₃ [51]; б) CaSiO₃ [52]

Анализ гистограмм электрон-электронного распределения атомных пар модели с расстояниями меньше 4 Å в мелкокристаллитной модели MgSiO₃ (рис. 1.16) и сравнение результатов анализа с данными для кристаллических фаз MgSiO₃ клино- и протоэнстатита показали, что характер ориентации цепочек тетраэдров SiO₄ в модели однозначно соответствует расположению их в структуре пижонита ((Mg,Fe,Ca)SiO₃), которая является более сложной, чем структура протоэнстатита.

Тем не менее, авторы отмечают, что при рассмотрении ближнего порядка в стекле MgSiO₃ на основе структуры пижонита, не учитывается возможность сосуществования тетраэдров SiO₄ с другими группами, характерными для силикатов [51]. Наличие таких групп было обнаружено при анализе рамановских спектров, полученных в [52].

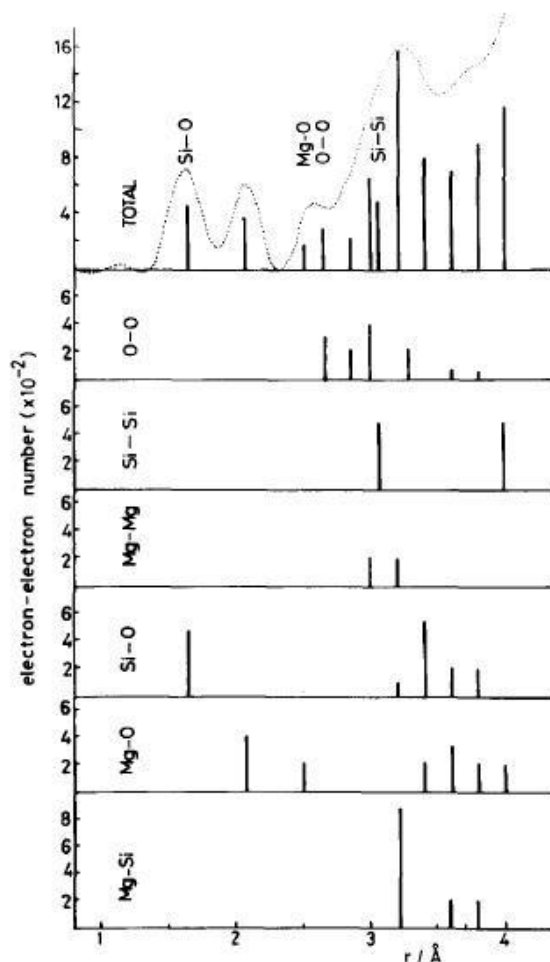


Рисунок 1.16 – Гистограмма электрон-электронного распределения в структуре модели для MgSiO_3 стекла [51]

На основе анализа рамановских спектров стекла CaSiO_3 , полученных в [52] было установлено, что в цепочках стекла CaSiO_3 преобладают такие ионы, как SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ и $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$. Кольцевые анионы типа $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, $\text{Si}_5\text{O}_{15}^{10-}$ и т.д. встречаются редко. Анализ рамановских спектров показал, что доли тетраэдров SiO_4 с 1, 2, 3 и 4 немостиковыми атомами составляют 0.25, 0.5, 0.05 и 0.2 соответственно, указывая на то, что $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ комплексные анионы являются основными анионами стекла CaSiO_3 .

Однако выполненный в [52, 54] молекулярно-динамический эксперимент (МДЭ) показал, что основными структурными группами в стеклах MgSiO_3 и CaSiO_3 являются цепочки SiO_3^{2-} и пластинки $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$.

При проведении МДЭ для описания межатомных взаимодействий парные потенциалы выбирались в виде:

$$\phi_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right), \quad (6)$$

где $z_i e$ и $z_j e$ – заряды ионов, r_{ij} – расстояние между ионами i и j , a_i и a_j – радиусы ионов, b_i и b_j – сжимаемость ионов i и j , f – силовая константа, равная 1 ккал/(моль*Å) ($6.948 \cdot 10^{-6}$ дин). Параметры потенциала, использованные в работах [51, 52] приведены в табл. 1.8.

Таблица 1.8 - Параметры потенциала, использованные в формуле (6)

	Mg	Ca	Si	O
z	+2	+2	+4	-2
$a/\text{Å}$	0.965	1.25	0.605	1.792
$b/\text{Å}$	0.043	0.05	0.0130	0.1140

Для проверки пригодности потенциалов, рассчитанные для моделей функции $Si(S)$ сравнивались с экспериментальными данными для расплавов [54]. На рис. 1.17 сравниваются кривые $Si(S)$, рассчитанные для молекулярно-динамических моделей и эксперимента для стекол $MgSiO_3$ и $CaSiO_3$ [51, 52].

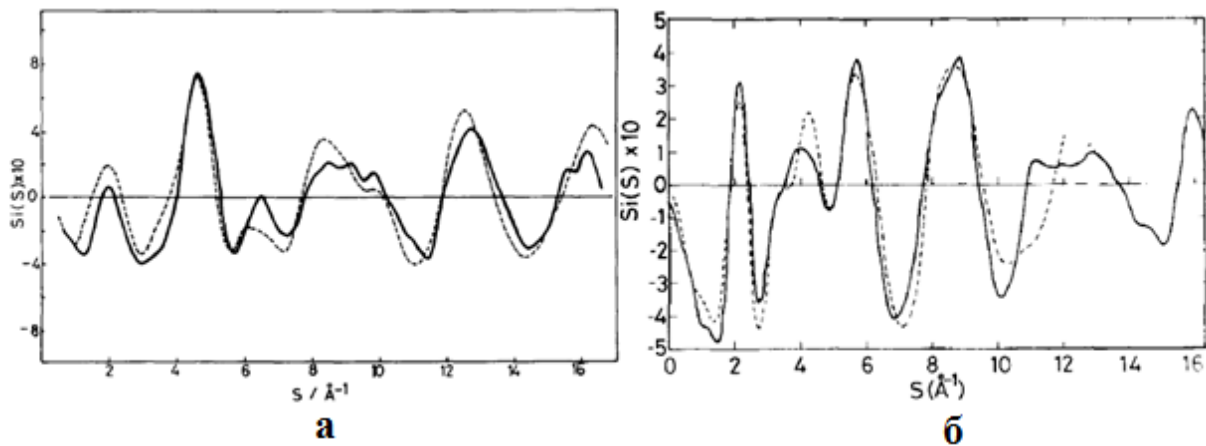


Рис. 1.17 – Рассчитанная на основе данных МДЭ (пунктирная линия) и рассчитанная из эксперимента (сплошная линия) кривые $Si(S)$ для стекол: а) $MgSiO_3$ [51]; б) $CaSiO_3$ [52]

Кривые $Si(S)$ качественно подобны, что свидетельствует о правильности парных потенциалов, используемых в молекулярно-динамическом расчёте.

Тем не менее, с одной стороны, авторы [51, 52] считают, что реальная структура обоих стекол ближе по расположению атомов к модели, полученной

методом молекулярной динамики, а не к квазикристаллической модели, поскольку молекулярно-динамическая структура содержит различные силикатные группы, с другой – они отмечают, что характерные особенности структуры стекла более понятны в квазикристаллической модели.

Следует отметить, что совпадение кривых $Si(S)$ для квазикристаллических моделей (рис. 1.15) визуальнее лучше, чем для молекулярно-динамических моделей (рис. 1.17) для обоих стекол.

В работе [55] были построены модели жидких и аморфных оксидов системы CaO-SiO₂ методами непрерывной статической релаксации (НСР) и молекулярной динамики (МД) в приближении чисто ионной связи.

Парные потенциалы выбирались в виде:

$$\gamma_{ij} = \frac{Z_i \cdot Z_j \cdot e^2}{r_{ij}} + B_{ij} \cdot \exp(-r_{ij} / \rho_{ij}), \quad (7)$$

Для всех пар ионов значение ρ_{ij} бралось 0.29Å, заряды ионов $Z(\text{Ca}) = 2$, $Z(\text{Si}) = 4$, $Z(\text{O}) = -2$. Параметры парных потенциалов B_{ij} , используемые авторами, приведены в табл. 1.9.

Таблица 1.9 – Параметры парных потенциалов B_{ij} . Обозначения атомов: 1 – Ca, 2 – Si, 3 – O

Пара атомов	B_{ij} , эВ	
11	0	Вариант <i>a</i>
	17086.7	Вариант <i>б, в</i>
22	2055.4	[56]
33	1500.0	[56]
12	0	
13	3283	Вариант <i>a</i>
	6560.8	<i>б</i>
	3650.0	<i>в</i>
23	1848.0	[57]

В случае варианта *a* (табл. 1.9) коэффициенты B_{ij} для пар 11 и 13 рассчитывались с учётом свойств кристалла CaO (решётка NaCl, период $a = 4.812 \text{ \AA}$), в котором реальное значение периода при давлении $p=0$ получается при значении $B_{13}=3283 \text{ эВ}$, если принять $B_{11}=0$ и $B_{33}=1500 \text{ эВ}$ (согласно табл.1.9) [55].

В случае варианта *б* коэффициенты V_{ij} выбирались с учётом формулы Борна-Майера-Хаггинса:

$$V_{ij} = \left(1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j} \right) \cdot 0.338 \cdot 10^{-19} \cdot \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{\rho_{ij}} \right), [\text{Дж}], \quad (8)$$

где n_i и n_j - числа электронов в заполненной оболочке ионов ($n = 8$ для Ca и O), σ_i , σ_j – радиусы ионов. Однако вариант *б* приводил к завышению расстояния Ca-O в модели жидкого CaO и силикатов кальция при температуре 2000 К. Поэтому коэффициент V_{13} , был уменьшен до значения 3650 эВ, чтобы получить реальные значения r_{13} (вариант *в*). Таким образом, авторы [55] остановились на вариантах *а* и *в*.

Значения V_{ij} для пар 22, 23 и 33 выбирались, исходя из данных для системы FeO-SiO₂ [56] (табл. 1.9). Поскольку частицы Ca²⁺ и Si⁴⁺ сильно отталкиваются и находятся на больших расстояниях друг от друга, V_{12} принималось равным нулю.

Модели оксидов (CaO)_x(SiO₂)_{1-x} состояли из ~ 500 частиц и находились в кубе с периодическими граничными условиями. Исходное положение частиц было случайным. Сначала строили модель при $T = 0$ К методом НСР, длина шага релаксации составляла 0.50 Å и постепенно уменьшалась до 0.01-0.02 Å. Далее повышали температуру до 2000 К и проводили релаксацию методом МД в течение нескольких сот шагов.

Авторами показано, что в область жидкости попадает оксид с $x = 0.5$, который образуется из простых жидких оксидов с уменьшением объёма ~ на 5%.

На рис. 1.18а приведены парциальные функции $g_{ij}(r)$ для оксида с $x = 0.5$ [55]. На рис. 1.18б показана средневзвешенная функция $\bar{g}(r) = \sum X_i X_j k_i k_j g_{ij}(r)$, где X_i - ат. доли, $k_i = \frac{f_i}{f}$, f_i - атомные факторы, в сравнении с $\bar{g}(r)$, полученной экспериментально для оксида с $x=0.5$ [58].

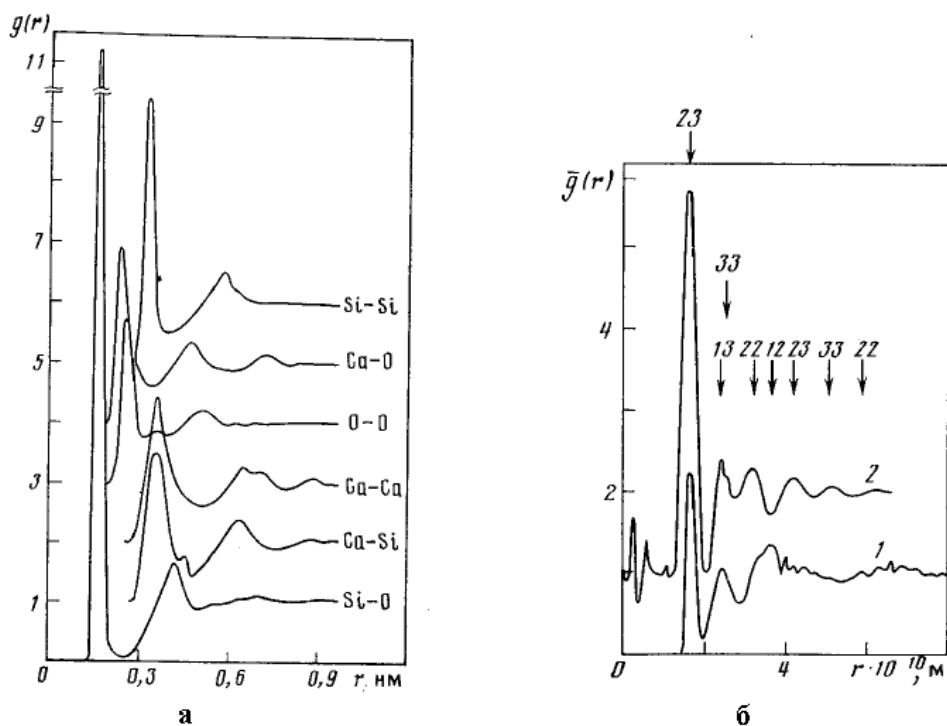


Рисунок 1.18 - а) Функции $g_{ij}(r)$ расплава $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при ~ 2000 К; б) Функции $\bar{g}(r)$ расплава $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$: 1- модель, 2000 К; 2 – эксперимент, 1873 К (кривая с графика, приведенного в работе [58]) (1 – Ca, 2 – Si, 3 – O) [55]

Авторы отмечают, что согласие рассчитанных для моделей и экспериментальных данных по координатам пиков на парной корреляционной функции $\bar{g}(r)$ и по величинам координационных чисел неплохое, за исключением области 3.5-4.5 Å. В этой области у авторов максимум функции $\bar{g}(r)$, а в работе [58] минимум. Максимум при $r = 3.7$ Å обусловлен вкладом от пар Ca-Si, их весовой множитель $2X_1X_2f_1f_2/\bar{f}^2$ в функции $\bar{g}(r)$ при $x = 0.5$ равен 0.177. Для пар Si-Si этот множитель гораздо меньше (~ 0.0607), поэтому пик на кривой 1 от пар Ca-Si более высок, чем пик от пар Si-Si [55]. Авторы считают, что, возможно, эти расхождения связаны с ошибками Фурье-преобразования структурного фактора.

Первый пик функции $\bar{g}(r)$ обусловлен парами Si-O. В работе [58] высота этого пика $g_1 \approx 4.7$. Весовой множитель в функции $\bar{g}(r)$ для пар Si-O равен 0.195. Следовательно, согласно данным [58] высота первой функции $g_{23}(r)$ должна быть равна $4.7/0.195 = 24.1$. В работе [55] это значение составляет 11.2-11.8 (рис. 1.18а). Аналогичные расхождения были получены и в случае оксида с $x = 0.333$ [55]. Авторы

считают, что различие в ширинах и высотах первых пиков функции $\bar{g}(r)$ на рис. 1.18б связано с неточностью изображения графиков в работе [58], так как координационные числа z_{Si-O} достаточно близки: 3.8 в работе [58] и 4.00 в работе [55].

В работе [55] приведены некоторые структурные характеристики моделей при температурах ~ 2000 К: минимальные межатомные расстояния $r_{\min}(ij)$ для пар частиц i и j , координаты первых пиков $r_1(ij)$ парных корреляционных функций $g_{ij}(r)$ и высоты этих пиков $g_1(ij)$ [55]. По данным работы [55] расстояния $r_1(CaO)$ и $r_2(SiO)$ мало зависят от концентрации x . Расстояния $r_1(CaCa)$ растут с уменьшением x . Большинство ионов Ca^{2+} имеет по 5-6 ближайших соседних ионов кислорода, однако встречаются и координационные числа от 3 до 9. При таком разбросе нельзя отдать предпочтение какой-либо одной координации ионов Ca.

В работе [59] методом молекулярной динамики исследовались структурные изменения, вызванные давлением, в стёклах $CaSiO_3-MgSiO_3$. Авторы проводили МД расчёт с использованием парной потенциальной функции (Φ_{ij}), состоящей из следующих членов: кулоновского, потенциала отталкивания, Ван-дер-ваальсового притяжения и потенциала Морзе:

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{ij} \left\{ \exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] - 2 \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] \right\} \quad (9)$$

где r_{ij} - межатомное расстояние, f_0 - константа, e - заряд электрона, z , a , b и c - параметры для каждого сорта атома, D_{ij} , β_{ij} и r_{ij}^* - параметры потенциала Морзе для катион - анионных пар i и j . Потенциал Морзе вводился для Si-O, Mg-O и Ca-O пар. Используемые в работе параметры потенциала (9) были получены эмпирически в [60] и приведены в табл. 1.10.

Таблица 1.10 – Параметры потенциала (9), использованные в [59]

B_{ij}	$z(e)$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{kJ}^{1/2} \text{Å}^3 \text{mol}^{-1/2})$	Пары ионов	$D(\text{kJmol}^{-1})$	$\beta(\text{Å}^{-1})$	$r^*(\text{Å})$
Ca	0.96	1.1425	0.042	30.74	Ca-O	21.0	2.0	2.20
Mg	0.96	0.9400	0.040	20.49	Mg-O	42.0	2.0	1.75
Si	1.92	0.5983	0.025	0.00	Si-O	63.0	2.0	1.47
O	-0.96	1.7700	0.138	51.23				

Исходные модели CaSiO_3 и MgSiO_3 стекол представляли собой орторомбические ячейки, содержащие 2000 атомов. Использовались периодические граничные условия. Исходные модели были сгенерированы методом случайной засылки и равновесие при 4000 К достигалось за 500000 шагов (1.0 нс). Затем температура была уменьшена до 3500 К со скоростью 0.01 К/шаг и равновесное состояние моделей было достигнуто за последующие 950000 шагов (1.9 нс). Этот процесс повторялся при температурах 3000, 2500, 2000, 1500, 1000 К, и окончательно температура была уменьшена до 300 К. После достижения равновесного состояния при давлении 0.1 МПа, давление было увеличено до 15 ГПа с шагом 2.5 ГПа. На каждом 1000000-шаге структуры релаксировались до равновесного состояния [59].

Парные корреляционные функции $g_{ij}(\mathbf{r})$ для различных конфигураций рассчитывались как:

$$g_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (10)$$

где $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij})$ - дельта-функция Дирака, N - число частиц в объеме V . В процессе молекулярно-динамического расчета $g_{ij}(\mathbf{r})$ для различных конфигураций усреднялись.

Интерференционная функция $S_i(S)$ рассчитывалась, используя полученные после МД парные корреляционные функции $g_{ij}(\mathbf{r})$:

$$S_i(S) = \sum_i \sum_j N_i N_j f_i(S) f_j(S) / \left[\sum_k N_k f_k(S) \right]^2 \times \int 4\pi\rho r [g_{ij}(\mathbf{r}) - 1] \sin(Sr) dr, \quad (11)$$

где S - длина дифракционного вектора ($S = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$); f_i , f_j , f_k - рассеивающие способности, ρ - среднее значение атомной плотности.

На рис. 1.19 приведены полученные после МД эксперимента атомные конфигурации CaSiO_3 и MgSiO_3 стекол [59].

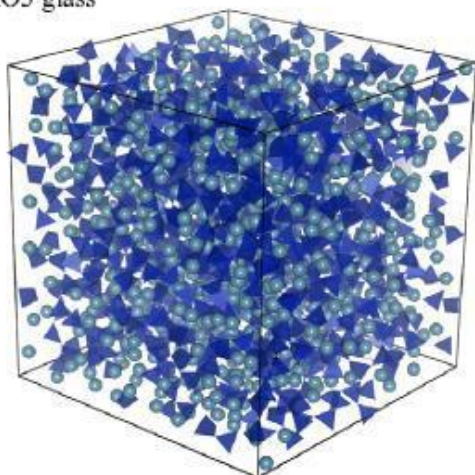
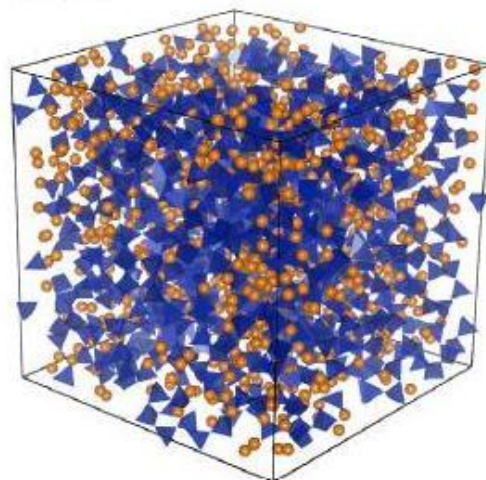
(a) CaSiO₃ glass(b) MgSiO₃ glass

Рисунок 1.19 – Атомные конфигурации CaSiO₃(а) и MgSiO₃(б) стёкол при 0.1 МПа и 300 К. На рисунке треугольники - тетраэдры – SiO₄, шарики – катионы-модификаторы [59]

Авторами показано, что с увеличением давления происходило уменьшение межатомных расстояний и увеличение координационных чисел катионов. Соответствующие данные приведены в табл. 1.11.

Таблица 1.11 – Значения межатомных расстояний, углов связи и координационных чисел для CaSiO₃ и MgSiO₃ стекол при 300 К [59]

CaSiO ₃					MgSiO ₃						
		r (Å)	N	УГОЛ связи, °			r (Å)	N	УГОЛ связи, °		
0.1 МПа	O-O	2.64	-	O-Si-O	109.3	0.1 МПа	O-O	2.64	-	O-Si-O	109.3
	Si-O	1.62	4.0	Si-O-Si	148.6		Si-O	1.62	4.0	Si-O-Si	148.1
	Si-Si	3.17	-				Si-Si	3.17	-		
	Ca-O	2.34	6.5				Mg-O	2.07	5.7		
15 ГПа	O-O	2.60	-	O-Si-O	108.7	15 ГПа	O-O	2.60	-	O-Si-O	108.7
	Si-O	1.60	4.1	Si-O-Si	138.3		Si-O	1.60	4.1	Si-O-Si	137.6
	Si-Si	3.06	-				Si-Si	3.06	-		
	Ca-O	2.28	7.9				Mg-O	2.04	6.6		

Из табл. 1.11 следует, что расстояния Si-O и O-O одинаковы в случае обоих стёкол. Значение угла O-Si-O равно 109.3°, то есть тетраэдры правильные. Это означает, что катионы-модификаторы не приводят к искажению тетраэдров SiO₄ [59]. Этот результат противоречит данным работы [60], в которой предполагается, что в стекле CaSiO₃ тетраэдры SiO₄ искажены.

Среднее расстояние Ca-O в молекулярно-динамических моделях CaSiO_3 и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ получилось равным 2.34 \AA , что меньше, чем в эксперименте ($2.37 - 2.49 \text{ \AA}$), а координационное число Ca 6.5. Согласно [61, 62] это свидетельствует о преобладании CaO_6 октаэдров в моделях стекол. Среднее расстояние Mg-O равно 2.07 \AA и координационное число Mg 5.7 для $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и MgSiO_3 стёкол. В работе [51], авторы считали координацию Mg тетраэдрической с расстоянием Mg-O равным $1.9-1.96 \text{ \AA}$. В работе [62] Matsui привел значение координационного числа равное 5.2 и расстояние Mg-O = 1.99 \AA . Авторы предполагают, что несоответствие между МД результатами различных работ может быть связано с различными применяемыми потенциальными функциями и параметрами потенциалов и, опираясь на данные рентгеновского анализа и результаты ЯМР [63, 64], считают, что в указанных стеклах преобладают октаэдры MgO_6 .

Кроме того, в полученных в [59] молекулярно-динамических конфигурациях наблюдаются области (кластеры), обогащенные Ca и Mg. В работе [65] предполагалось наличие слоистых доменов Ca-Ca (как в волластоните) в структуре CaSiO_3 стекла.

Увеличение давления [59] привело к заметным изменениям в кривых $S \cdot i(S)$ (рис. 1.20) для CaSiO_3 (а) и MgSiO_3 (б).

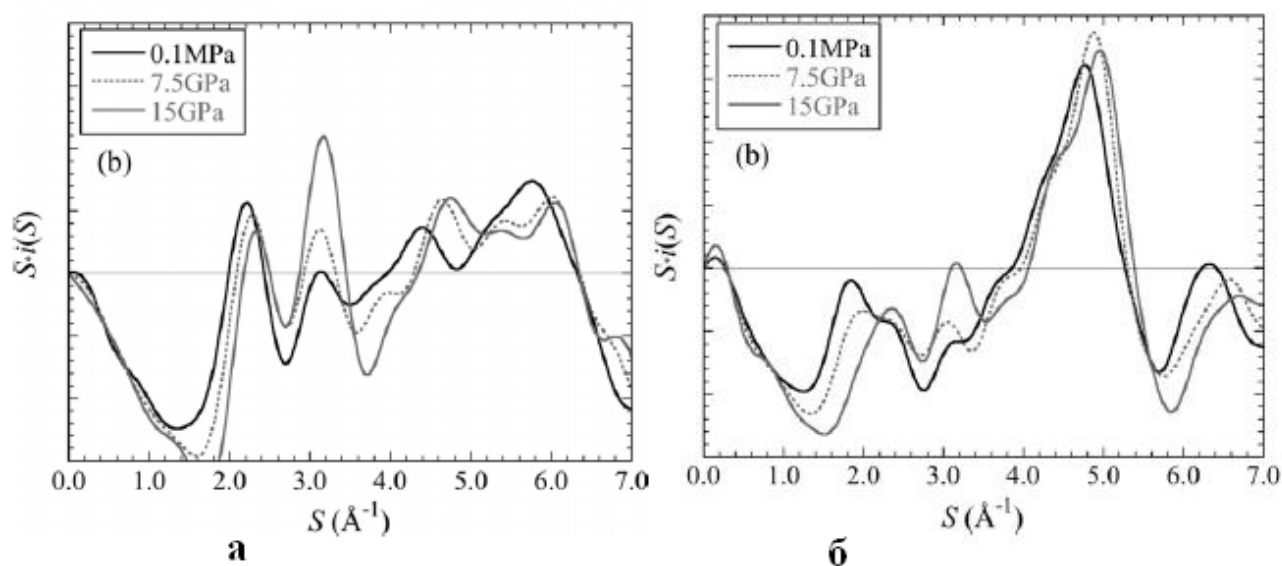


Рисунок 1.20 – Кривые $S \cdot i(S)$ при 0.1 МПа, 7.5 и 15 ГПа для CaSiO_3 (а) и MgSiO_3 (б) стёкол [59]

Анализируя результаты, авторы [59] пришли к выводу, что основные механизмы сжатия для CaSiO_3 - MgSiO_3 стёкол: уменьшение угла связи Si-O-Si, увеличение координации катионов кальция и магния и уплотнение структуры в центре области упорядочения. При этом значительных различий в структурном состоянии стёкол CaSiO_3 - MgSiO_3 после воздействия давления не наблюдалось.

В работе [66] методом молекулярной динамики были получены модели стёкол $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5 . Этот диапазон включает чистый SiO_2 ($x = 0$), области сосуществования различных по составу фаз ($x = 0.1$ и $x = 0.2$) и области образования стёкол с $x = 0.4$ и $x = 0.5$.

Парные потенциалы выбирались в виде:

$$V_{ij}(r) = \frac{q_i \cdot q_j}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot r_{ij}} + A_{ij} \cdot \exp(-r_{ij} / \rho) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (12)$$

где A , ρ и C – параметры потенциала, которые приведены в табл. 1.12.

Таблица 1.12 – Параметры потенциала взаимодействия, использованные в работе [66]

i-j	q_i (e)	A_{ij} (эВ)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (эВ·Å ⁻⁶)
Si-O	2.4	18003	0.205	133.5
Ca-O	1.2	131400	0.188	60.0
O-O	-1.2	1388	0.362	175.0
Ca-Ca	1.2	10000	0.230	0.0

Моделирование проводилось с помощью программы DLPOLY [67]. Каждая модель содержала 1000 атомов в кубе с длиной ребра 25Å. Детали построения моделей приведены в [66].

На рис. 1.21 представлена модель стекла CaSiO_3 ($x = 0.5$). На рис. 1.22 представлены функции радиального распределения $T_{ij}(r)$ для модели с $x = 0.5$, где

$$T_{ij} = \frac{1}{r} \left(\frac{1}{N_i} \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j \neq i}^N \delta(r - R_{ij}), \right) \quad (13)$$

где $\delta(r - R_{ij})$ - дельта-функция Дирака. Функция радиального распределения $T_{ij}(r) \rightarrow 4\pi r \rho_j$ при $r \rightarrow \infty$ (где ρ_j – атомная плотность для элемента j).

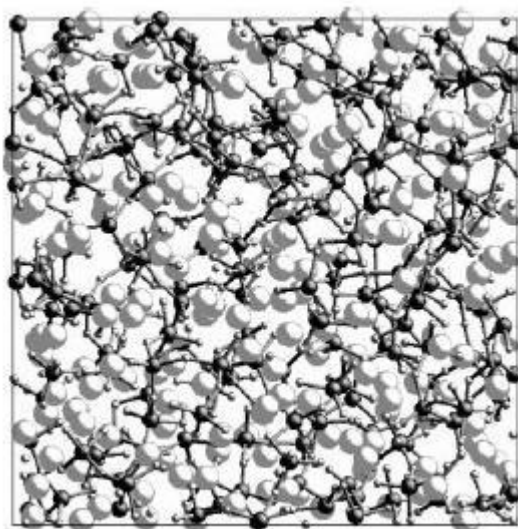


Рисунок 1.21 – Модель стекла CaSiO_3 ($x = 0.5$). Сферы - Ca, Si и O атомы (в порядке уменьшения радиуса). Соединены между собой атомы Si и O (указаны Si-O связи) [66]

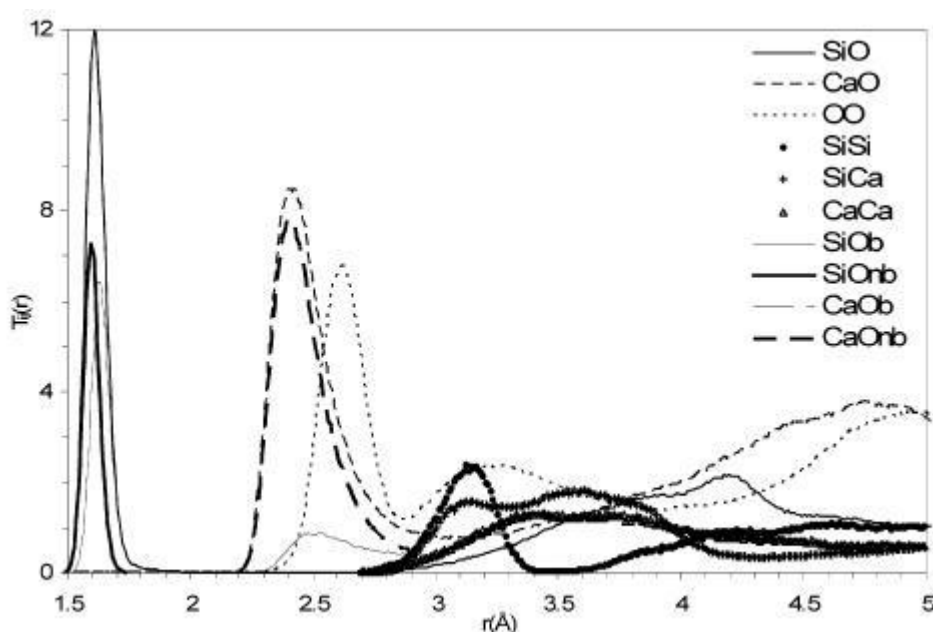


Рисунок 1.22 – Парциальные функции радиального распределения $T_{ij}(r)$ для модели CaSiO_3 стекла. Представлены $T_{ij}(r)$ для пар Ca-O и Si-O, связанных с мостиковыми (O_b) и немостиковыми (O_{nb}) атомами кислорода [66]

Положение первого пика на кривой $T_{\text{SiO}}(r)$ при $\sim 1.6 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию между ближайшими соседями Si-O. Атомы кислорода с двумя ближайшими соседями Si классифицировались как мостиковые O_b , в противном случае - немостиковые O_{nb} . Координационное число $N_{\text{Si-O}}$ равнялось 4.03 (табл. 1.13). Угол связи O-Si-O тетраэдрический (рис.1.23). Положение первого пика на

кривой $T_{Ca-O}(r)$ при r равном $\sim 2.4 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию между ближайшими соседями Ca-O. На кривой $T_{O-O}(r)$ первый максимум наблюдается при $\sim 2.6 \text{ \AA}$ и его положение соответствует расстоянию между атомами кислорода, которые координированы кремнием, т.е. O-Si-O конфигурации. Положение размытого максимума при $r \sim 3 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию между атомами кислорода координированного кальцием, т.е. O-Ca-O конфигурации. На кривой $T_{SiSi}(r)$ положение первого пика при $r \sim 3.1$ соответствует расстоянию между ближайшими соседями Si-Si соседей в сетке, образованной атомами кремния, со средним значением угла связи Si-O-Si $\sim 140^\circ$ (рис. 1.23). Расстояния Si-Ca и Ca-Ca близки и максимумы на кривых $T_{ij}(r)$ наблюдаются в области 3.1-3.6 \AA (рис. 1.22) [66].

Среднее координационное число N_{Ca-O} равнялось 6.3 в области стеклообразования (при $x = 0.4$ и 0.5) и 5.4 (табл. 1.13) в области сосуществования фаз различного состава (при $x = 0.1$ и 0.2).

Таблица 1.13 – Среднее расстояние между ближайшими соседями, R_{ij} , и координационные числа, N_{ij} , моделей стёкол $(CaO)_x(SiO_2)_{1-x}$ [66]

x	$R_{SiO}(\text{ \AA})$	N_{SiO}	$N_{SiO_{nb}}$	$N_{SiO_b} = \langle n \rangle$	$R_{CaO}(\text{ \AA})$	N_{CaO}	$N_{CaO_{nb}}$	N_{CaO_b}	N_{CaCa}
0	1.62	4.0	0.00	4.00					
0.1	1.62	4.0	0.22	3.78	2.37	5.4	3.1	2.3	1.8
0.2	1.62	4.0	0.50	3.51	2.40	5.4	3.7	1.7	2.8
0.3	1.62	4.01	0.85	3.15	2.41	5.9	4.4	1.5	4.2
0.4	1.61	4.02	1.31	2.71	2.42	6.3	5.0	1.3	5.8
0.5	1.61	4.03	1.94	2.09	2.41	6.4	5.4	1.0	7.0

Угол связи O-Ca-O для $x = 0.5$ (рис. 1.23) характеризует CaO_N полиэдры. Максимальное число O-Ca-O связей имеет место при $\sim 80^\circ$, однако значения углов связи O-Ca-O могут достигать 180° , как ожидалось для случая преобладания искаженной октаэдрической координации. Пик при 60° может быть связан с наличием в структуре октаэдров с дополнительным атомом $N_{Ca-O} = 7$. Значения N_{CaO_b} и $N_{CaO_{nb}}$ также приведены в табл. 1.13 и преимущественно кальций координирован мостиковым кислородом O_b . Однако в области стеклообразования вклад от O_{nb} значителен: $N_{CaO_{nb}} \sim 5$ и $N_{CaO_b} \sim 1$. В области сосуществования фаз различного состава $N_{CaO_{nb}} \sim 3$ и $N_{CaO_b} \sim 2$ [66].

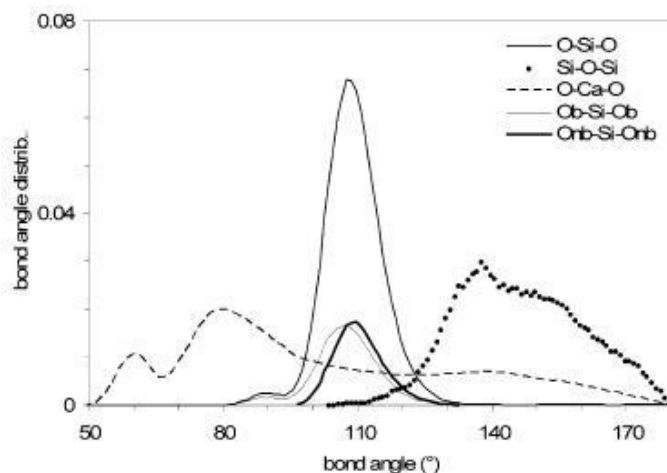


Рисунок 1.23 – Распределение углов связей для модели CaSiO_3 стекла ($x = 0.5$), включая $\text{O}_b\text{-Si-O}_b$ и $\text{O}_{nb}\text{-Si-O}_{nb}$ [66]

Авторы отмечают, что при уменьшении x от 0.5 до 0 наблюдается возрастание высот пиков на $T_{ij}(r)$ при ~ 1.6 , ~ 2.6 и ~ 3.1 Å. В то же время, уменьшаются высоты пиков при ~ 2.4 , ~ 3.0 и $3.1\text{-}3.6$ Å.

Изменения в $T_{ij}(r)$ приводят к изменениям в структурном факторе $S(Q)$ (рис. 1.24), где

$$Q(S(Q) - 1) = \sum_{ij} w_{ij}(Q) \int (T_{ij}(r) - r\rho_j) \sin(Qr) dr \quad (14)$$

где $w_{ij}(r)$ - весовой фактор, Q – длина дифракционного вектора ($Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$), ρ_j – атомная плотность для элемента j .

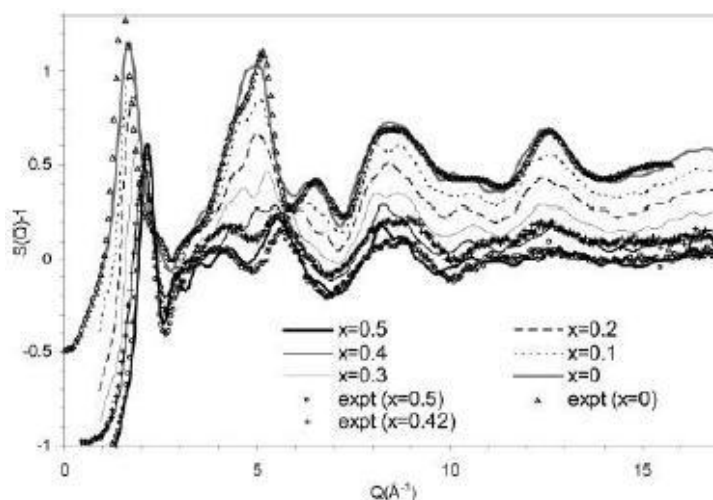


Рисунок 1.24 – Рентгеновские структурные факторы $S(Q)$ для моделей $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ стекол и эксперимента с $x = 0, 0.42$ и 0.5 (кривые смещены по вертикали на 1) [66]

На рис. 1.25 приведены результаты расчета корреляционных функций Ca-Ca $G_{CaCa}(r) = T_{CaCa}(r) - 4\pi r \rho_{Ca}$ для модели стекла $CaSiO_3$ в сравнении с экспериментом. Результаты моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментом.

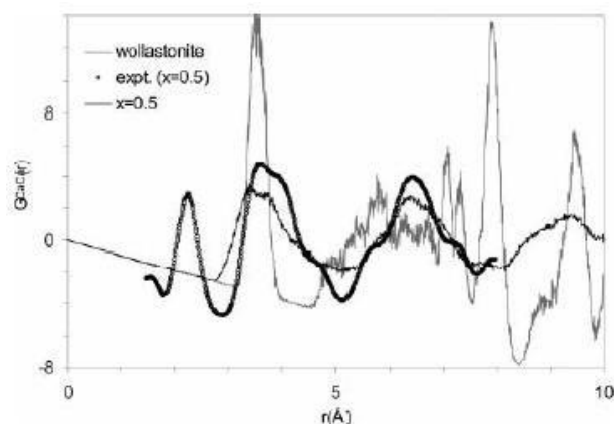


Рисунок 1.25 – Ca-Ca корреляции в виде $G_{CaCa}(r) = T_{CaCa}(r) - 4\pi r \rho_{Ca}$, для модели с $x = 0.5$, нейтронной дифракции и кристаллического волластонита $CaSiO_3$ [66]

Из рис. 1.25 видно, что экспериментальные функции $G_{CaCa}(r)$ не совпадают с данными, рассчитанными для волластонита, но хорошо согласуются с $G_{CaCa}(r)$ для модели с $x = 0.5$. Из рис. 1.25 следует, что в модели с $x = 0.5$ нет плоскостей Ca, как в волластоните.

Таким образом, в работе [66] получено, что в модели с $x = 0.4$ и $x = 0.5$ тетраэдры SiO_4 образуют неупорядоченную сетку, а атом Ca действует как модификатор с координацией, равной 6 или 7. Искаженные многогранники CaO напоминают октаэдры, которые присутствуют в волластоните $CaSiO_3$. Мостиковый кислород связан с 2-мя атомами кремния и одним атомом кальция.

В работе [68] проведен анализ структуры многокомпонентных глушеных стекол на основе диопсида ($CaMgSi_2O_6$) в рамках некристаллических моделей [69].

Изначально модель базировалась на предположении, что область ближнего упорядочения рассматриваемого стекла имеет структурные элементы, характерные для кристаллического диопсида [68].

Для выяснения вклада в картину рентгеновского рассеяния, вносимого атомами, входящими в диопсид, в работе [68] были выполнены расчеты теоретических картин рассеяния для кластеров, содержащих цепочки

кремнекислородных тетраэдров SiO_4 и ионов Ca и Mg , расположенных в соответствии с кристаллической структурой диопсида.

На рис. 1.26 приведены s - взвешенные кривые распределения интерференционных функций $H(s)$.

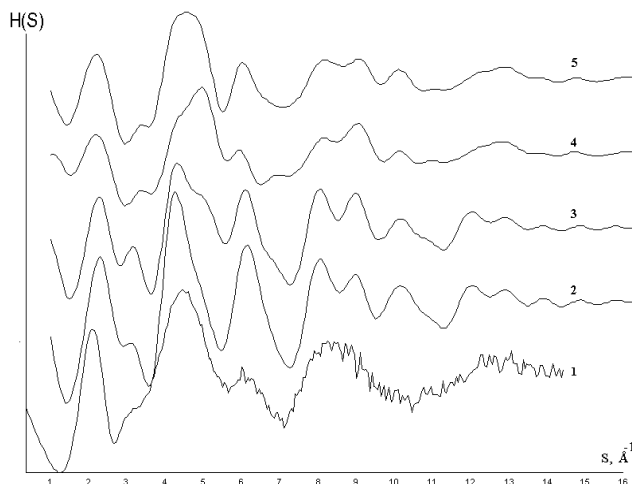


Рисунок 1.26 – Интерференционная функция $H(s)$:

1 – экспериментальная кривая для стекла; 2 – модель из одной элементарной ячейки диопсида; 3 – без учета вклада атомов Mg в картину рассеяния; 4 – без учета вкладов атомов Mg и Ca в картину рассеяния; 5 – без учета вклада атомов Ca в картину рассеяния [68]

В результате анализа этих зависимостей авторами [68] было установлено, что в области ближнего упорядочения глушеного стекла характер расположения цепочек тетраэдров SiO_4 подобен зигзагообразным цепочкам в кристаллической структуре диопсида. Однако кластер, состоящий даже из одной элементарной ячейки диопсида дает интерференционную картину с большим числом пиков по сравнению с экспериментально наблюдаемой [68].

Авторами были сформированы кластеры трансляцией элементарных ячеек диопсида, в которых содержатся одна и две цепочки кремнекислородных тетраэдров SiO_4 , и ионы Ca и Mg . Сформированные кластеры были нестехеометричны, так как содержали избыточное количество ионов Ca и Mg .

Удаление избыточных ионов в работе [68] выполнялось с помощью компьютерного моделирования по расчету энергетических характеристик кластеров и анализу энергии электростатического взаимодействия ионов.

На рис. 1.27 показаны кривые распределения интерференционной функции $H(s)$, рассчитанные для кластеров, состоящих из одной цепочки размером 8 трансляций вдоль оси s . Кривая 3 – для кластера в исходном состоянии, где $3/4$ катионов кальция и магния избыточны, кривая 2 – для кластера после минимизации энергии кулоновского взаимодействия ионов в сопоставлении с экспериментальной $H(s)$ для исследуемого глушеного стекла [68].

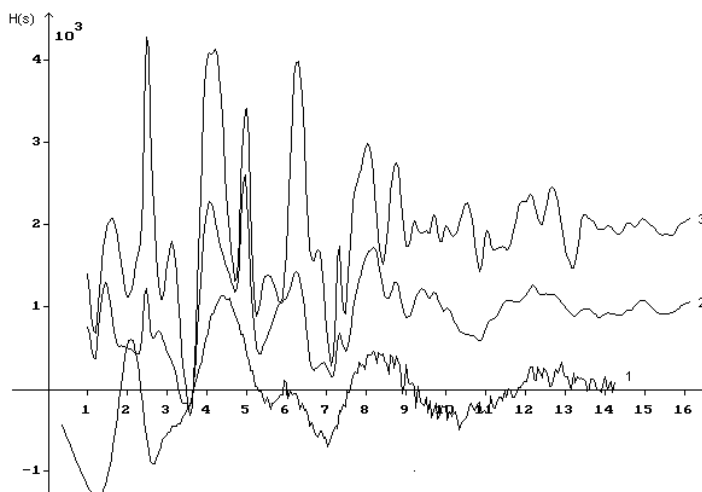


Рисунок 1.27 – Зависимости $H(s)$: 1 – экспериментальная кривая для стекла; 2 – рассчитанная кривая для кластера из одной цепочки; 3 – кривая $H(s)$ для кластера до удаления избыточных катионов. Кривые 2, 3 смещены вдоль оси ординат на 1000 и 2000 [68]

При сравнении экспериментальной кривой распределения интенсивности рассеяния и теоретических кривых, рассчитанных для кластеров, полученных после удаления ионов, имеющих положительную энергию кулоновского взаимодействия, было выяснено, что положения теоретических пиков совпадают с положениями экспериментально полученных пиков [68]. Однако авторы отмечают, значительное различие в ходе зависимости $H(s)$ экспериментальной и теоретически рассчитанной (кривая 2), особенно проявляющееся в области до $6.0\text{--}7.0 \text{ \AA}^{-1}$, которое обусловлено регулярностью в расположении ионов, «унаследованной» от кристаллической структуры диопсида [68].

Удаление «избыточного порядка» в расположении атомов и приведение кластера к равновесному состоянию авторы [68] провели МДЭ.

Для описания межатомных взаимодействий вид потенциала был выбран в форме Борна-Майера-Хиггинса:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r^6}, \quad (15)$$

коэффициенты в котором для атомов, входящих в состав диопсиды, взяты из работ [70, 71] (табл. 1.14).

Таблица 1.14 – Параметры короткодействующего потенциала и заряды для некоторых пар ионов в потенциале (15)

Ион-ион	A, эВ	ρ , Å	C, эВ·Å	q_1	q_2	Ссылки
O-O	22763.30	0.1490	22.88	-2	-2	[71]
Si-O	998.98	0.3455	0.00	+4	-2	[71]
Mg-O	2214.39	0.2756	4.45	+2	-2	[70, 71]
Ca-O	1996.35	0.3189	26.57	+2	-2	[70, 71]

Радиус обрыва потенциала был равен 39 Å, что позволило учесть кулоновское взаимодействие каждого иона со всеми остальными. Температура в системе поддерживалась равной 800 К. Релаксируемые кластеры размером 17x8x39 Å³, помещался в центр модельного объема в виде куба со стороной 80 Å [68].

На рис. 1.28 изображены кластеры до МДЭ и сформировавшийся после 20000 шагов МДЭ.

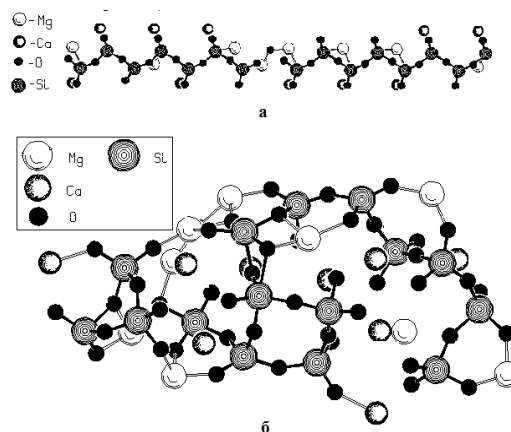


Рисунок 1.28 – Кластер, состоящий из одной цепочки кремний – кислородных тетраэдров: а) – исходное состояние (стартовая для МДЭ конфигурация); б) – тот же кластер после 20000 шагов МДЭ [68]

Для анализа мгновенной конфигурации кластера по координатам атомов вычислялись: распределение интенсивности рассеяния в электронных единицах $I(s)$, нормированное на единицу состава; интерференционная функция $H(s)$, распределение парных функций $D(r)$. Оценивалось количество атомов того или

иногo сорта, имеющих различное количество соседей в заданных сферических слоях [68].

На рис. 1.29 показаны кривые распределения интерференционной функции $H(s)$, вычисленные для модельных кластеров в разных состояниях.

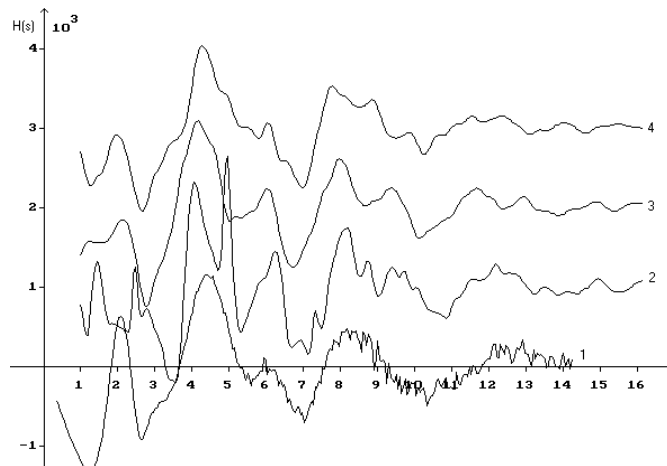


Рисунок 1.29 – Зависимости $H(s)$ ($s - \text{Å}^{-1}$): 1 – экспериментальная кривая для стекла; 2 – кривая, рассчитанная для кластера из одной цепочки (стартовая для МДЭ конфигурация); 3 – кривая, рассчитанная для кластера из одной цепочки после 20000 шагов МДЭ; 4 – кривая, рассчитанная для модифицированного кластера из одной цепочки после 20000 шагов МДЭ; Кривые 2, 3, 4 смещены вдоль оси ординат на 1000, 2000 и 3000 соответственно [68]

В ходе анализа результатов МДЭ авторами установлено, что характер расположения атомов кремния и кислорода в области ближнего упорядочения глушеного стекла на основе диоксида подобен зигзагообразным цепочкам в структуре диоксида [68].

Авторы [68] установили, что наличие «дефектов» структуры типа разрыва цепочки кремнекислородных тетраэдров или присутствие катионов с зарядами, отличающимися от зарядов основных ионов системы, является условием «облегчения» аморфизации для кластеров глушеного стекла.

Анализ литературных данных показал, что метод компьютерного моделирования давно и успешно применяется при исследовании материалов в некристаллическом состоянии и позволяет получить информацию о характере расположения ближайших атомов, однако результат моделирования связан с различными применяемыми потенциальными функциями и параметрами потенциалов.

Глава 2. Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных

2.1 Методика приготовления образцов и условия эксперимента

Объектами исследования были мономинеральные фракции псевдоволластонита (CaSiO_3), сфена (CaTiSiO_5) и диопсида ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) Ковдорского месторождения (Кольский п-ов) и образцы титаната стронция (SrTiO_3), предоставленные для исследований институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС, Апатиты), в исходном состоянии и после механоактивации в атмосфере углекислого газа и воздуха.

Кристаллический псевдоволластонит синтезировали спеканием CaCO_3 «чда» и аморфного SiO_2 «чда», взятых в стехиометрической пропорции при 1200°C в течение 10 ч. Сфен синтезировали по такой же схеме, используя в качестве исходных реагентов CaCO_3 «чда», TiO_2 «хч» и аморфный SiO_2 «чда».

Диопсид являлся природным минералом. Порошок диопсида (-125 мкм) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ согласно кристаллооптическому и рентгенофазовому анализу, является практически чистым диопсидом, хотя небольшие (< 1%) количества карбонатов и слюд могут присутствовать в виде примесей.

Титанат стронция был синтезирован из SrCO_3 и диоксида титана со структурой рутила (реактивы – химически чистые «хч»). Перед проведением синтеза SrCO_3 высушивали при 200°C 24 ч., диоксид титана прокаливали при 600°C 12 ч. Синтез проводили механохимическим методом [72]. Стехиометрическую смесь карбоната и диоксида титана подвергали совместной обработке в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40g в течение 5 минут. В барабан помещали 200 г стальных шаров диаметром 5 мм и 20 г смеси. Для минимизации намола (тонкодисперсного железа за счет самоистирания материала мельницы) применяли предварительную футеровку барабанов и шаров, а также периодическое принудительное перемешивание загрузки по методике [73]. Обработанный в мельнице материал прессовали в таблетки и прокаливали при 1250°C в течение 4 ч. Для обеспечения

полноты протекания синтеза операцию прокаливания с предварительным тщательным растиранием в ступке повторяли четырехкратно.

Механоактивация псевдоволластонита проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 с центробежным фактором 40 g в течение 10 и 30 минут в атмосферах воздуха и углекислого газа. При МА в АГО-2 соотношение масса шаров (диаметром 5 мм): масса образца составляло 20:1.

Механическая обработка сфена проводилась в АГО-2 (центробежный фактор 40g) в течение 30 минут в атмосферах воздуха и углекислого газа. Образцы сфена также подвергались механической обработке в планетарной микромельнице Pulverisette 7 premium line (FRITSCH) с центробежным фактором 95 g в течение 30 минут, 13.5 часов и 19.5 часов на воздухе в лаборатории рентгеноструктурного анализа Петрозаводского государственного университета.

Диопсид измельчался в модифицированном виброистирателе 75Т-ДРМ при атмосферном давлении: в течение 36 часов в воздухе и в течение 65 часов в атмосферах воздуха и углекислого газа.

Титанат стронция измельчался в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при атмосферном давлении в течение 20 минут на воздухе и в атмосфере углекислого газа.

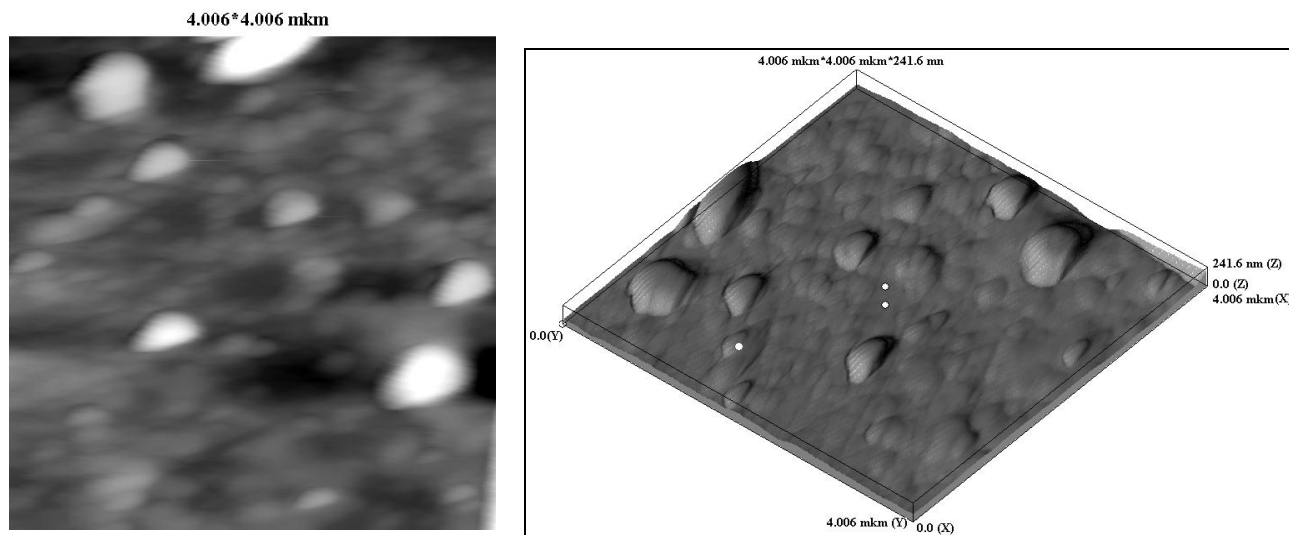
При измельчении образцов в атмосфере CO₂ барабаны мельницы периодически заполняли углекислым газом из баллона, вытесняя воздух, плотность которого в 1.5 раза меньше плотности CO₂. Содержание углекислого газа в образцах (табл. 2.1) измерялось газобъемным методом с помощью анализатора АН-7529.

Таблица 2.1 – Содержание углекислого газа в размолотых образцах псевдоволластонита, сфена и диопсида

	Псевдоволластонит	Диопсид	Сфен
Атмосфера, время размола	Масс. % CO ₂	Масс. % CO ₂	Масс. % CO ₂
Воздух, 10 мин.	0.63	-	-
Воздух, 30 мин.	0.96	-	0,61
Воздух, 65 час.	-	0.9 + 0.2	-
CO ₂ , 10 мин.	5.79	-	-
CO ₂ , 30 мин.	11.82	-	4,76
CO ₂ , 65 час.	-	21.4 + 0.5	-

На рис. 2.1 и 2.2 приведены снимки с атомно-силового микроскопа исходного и размолотого в течение 30 минут в АГО-2 в атмосфере CO_2 образцов псевдоволластонита и сфена.

а)



б)

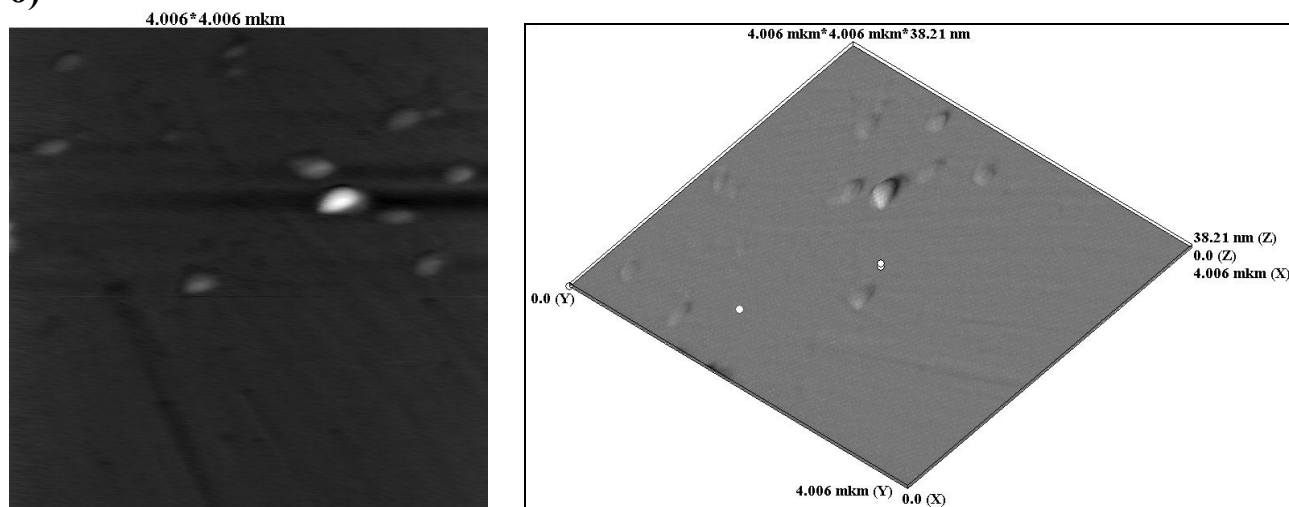


Рисунок 2.1 – Снимки псевдоволластонита, выполненные с помощью атомно-силового микроскопа: а) поверхность исходного псевдоволластонита; б) поверхность псевдоволластонита размолотого в течение 30 минут в АГО-2

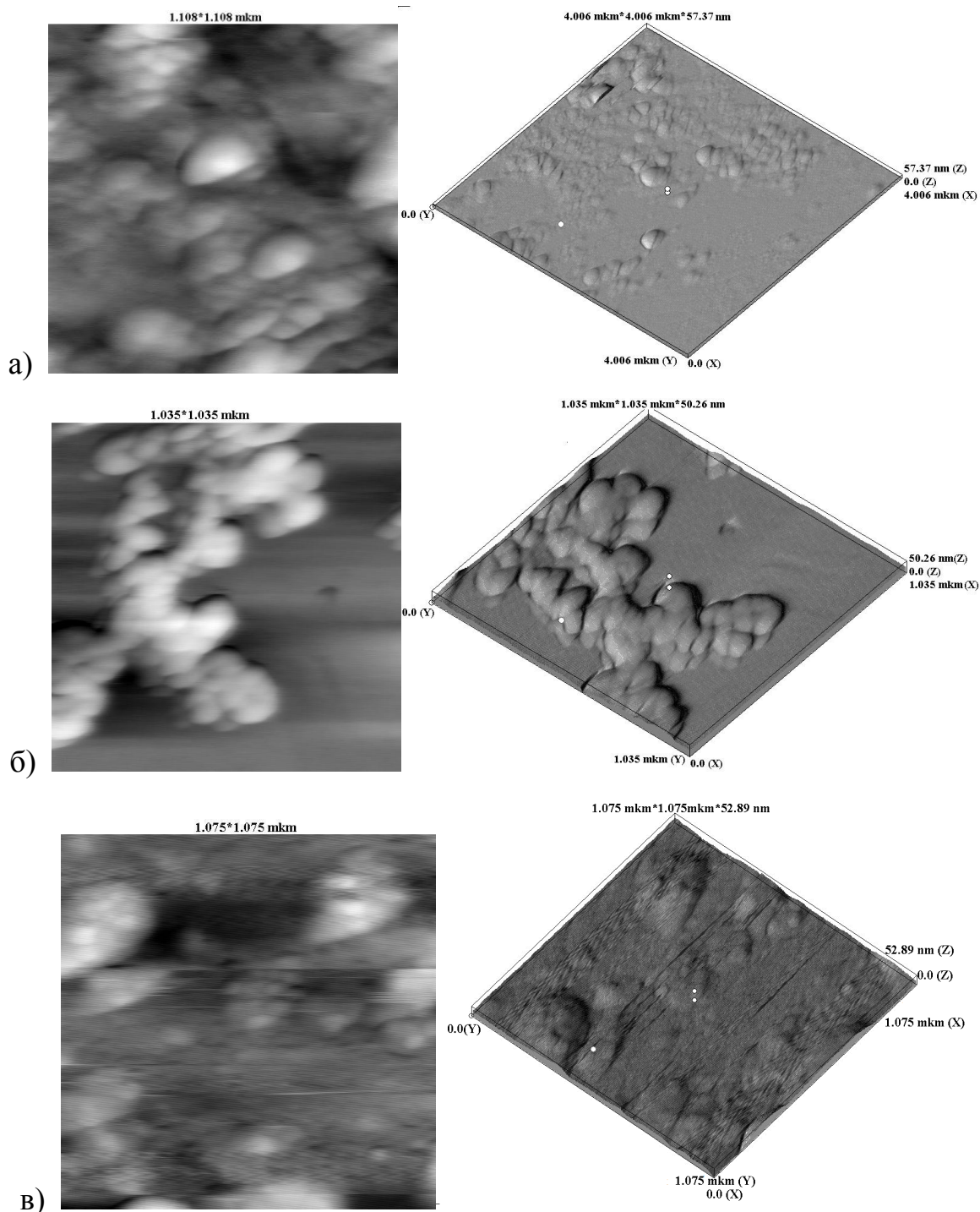


Рисунок 2.2 – Снимки, выполненные с помощью атомно - силового микроскопа:
 а) поверхность исходного сфена; б) поверхность сфена размолотого в течение 30 минут на воздухе в АГО-2; в) поверхность сфена размолотого в течение 30 минут на CO_2 в АГО-2

Анализ снимков показал, что в порошке исходного псевдоволластонита имеются как крупные порошинки размером $(586 \times 76 \div 402 \times 70)$ нм, так и мелкие

размером ($235 \times 6 \div 180 \times 14$) нм. В размолотом на воздухе в течение 30 минут псевдоволластоните имеются порошинки размером от 253×35 нм до 105×4 нм. В порошке исходного сфена имеются, как крупные порошинки размером от 257×15 нм до 158×11 нм, так и мелкие размером 93×6 нм до 80×5 нм. В размолотых течение 30 минут на воздухе и в атмосфере CO_2 образцах сфена размеры порошинок варьируются от 325×30 нм до 50×10 нм.

Рентгенографирование проводилось на автоматизированных установках типа ДРОН, использовались FeK_α , MoK_α и CuK_α излучения. Монохроматором служил кристалл пиролитического графита.

Интенсивность рассеяния измерялась в интервале углов 2θ от 2° до 145° . Дифракционная картина для каждого аморфного образца регистрировалась 5 раз методом сканирования по точкам в интервале 2θ от 2° до 70° с шагом $2\theta = 0.2^\circ$ и в интервале 2θ от 70° до 145° с шагом $2\theta = 0.5^\circ$. Время регистрации интенсивности в точке при каждом фиксированном угле составляло 20 секунд. Съёмки проводились в геометрии на отражение. В картину рассеяния образцом вводилась поправка на рассеяние воздухом. Рентгенограмма воздуха была получена в интервале от 2° до 145° с шагом 1° .

Сканирование рентгеновской дифракционной картины для кристаллических и аморфно-кристаллических образцов производилось в автоматическом режиме в интервале углов 2θ от 2° до 145° с шагом 0.02° в области максимумов и с шагом 0.2° в области фона. Время экспозиции в каждой точке – 20 секунд.

Для уточнения структурных характеристик образцов и профильных параметров рентгенограмм использовался метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов, реализованных в программных комплексах PDWin [74] и «Mria»[75]. Обработка результатов рентгенографического эксперимента была проведена с помощью пакетов прикладных программ «X-RAY».

2.2 Метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (Метод Ритвельда)

Рентгеноструктурный анализ, основанный на полнопрофильном анализе порошковых дифрактограмм, предложенным голландским исследователем Х.М. Ритвельдом в 1969 г. (метод Ритвельда), давно и успешно применяется для исследования неорганических материалов [76-78]. Изначально полнопрофильный анализ предназначался (и долгое время использовался) для обработки именно нейтронных данных, начиная с 1977 г. и по сей день успешно используется в области рентгенографии [79-82].

Для уточнения структуры вещества по методу Ритвельда, необходимо получить экспериментальную дифрактограмму с малым шагом по углу рассеяния в области отражений и с увеличенным временем экспозиции, в течение которого идет счет интенсивности дифрагированного луча.

Метод Ритвельда – метод уточнения характеристик кристаллической структуры исследуемого объекта, для которого известны химический состав, начальные значения периодов элементарной ячейки, пространственная группа симметрии, распределение атомов по позициям в структуре и заселенность позиций.

В настоящее время доступно большое количество программ полнопрофильного уточнения по методу Ритвельда. Наиболее широко используются программные версии: GSAS (Обобщенная система структурного анализа) [83], LHPM [84], Fullprof [85], Yana[86], MRIA[75] и др.

Метод Ритвельда представляет собой процесс минимизации функционала:

$$\min \Phi = \sum_{i=1}^N w_i \left(I_i^{\text{э}} - s \cdot I_i^{\text{в}} \right)^2, \quad (16)$$

где $I_i^{\text{э}}$ – наблюдаемая интенсивность в i -той точке, $I_i^{\text{в}}$ – вычисленная интенсивность в i -той точке, w_i – весовая функция, s – масштабный фактор.

Указанный функционал является квадратом отклонения экспериментальной дифрактограммы от вычисленной (i – номер точки на экспериментальной дифрактограмме) с некоторым статистическим весом w_i .

Коэффициент приведения расчетной рентгенограммы к масштабу экспериментальной (масштабный фактор) вычисляется по формуле:

$$S = \frac{\left| \sum_{i=1}^N I_i^{\text{э}} - \sum_{i=1}^N I_i^{\text{в}} \right|}{\sum_{i=1}^N I_i^{\text{в}}}. \quad (17)$$

В качестве весовой функции обычно используют функцию $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$, где σ_i – стандартное отклонение для измеренной интенсивности в точке i .

Вычисленная интенсивность дифракционного спектра в каждой точке измерений i определяется формулой:

$$I_{\text{в}} = I_{\phi}(i) + \sum_{\text{hkl}} (L \cdot P \cdot A)_{\text{hkl}} \cdot f(2\theta_i - 2\theta_{\text{hkl}}) \cdot |F_{\text{hkl}}|^2 \cdot m_{\text{hkl}} \cdot Y_{\text{hkl}} \quad (18)$$

где $I_{\phi}(i)$ – функция, описывающая интенсивность фона;

$L(2\theta_{\text{hkl}})$ – фактор Лоренца;

$P(2\theta_{\text{hkl}})$ – фактор поляризации;

$A(2\theta_{\text{hkl}})$ – фактор поглощения;

$f(2\theta_i - 2\theta_{\text{hkl}})$ – функция профиля дифракционного пика;

$2\theta_{\text{hkl}}$ – угол, соответствующий положению пика для рефлекса hkl ;

$2\theta_i$ – угол, соответствующий измерению в точке i ;

$|F_{\text{hkl}}|^2$ – структурный фактор;

m_{hkl} – фактор повторяемости (кратность рефлекса с индексами hkl);

Y_{hkl} – текстурная поправка для рефлекса с индексами hkl .

Суммирование в (16) проводится по всем рефлексам hkl .

Фон $I_{\phi}(i)$ задается полиномом степени m :

$$I_{\phi}(i) = \sum_m B_m (2\theta)^m, \quad (19)$$

где B_m - уточняемые коэффициенты полинома фона, m – степень полинома фона варьируется от 0 до 100 в программе «Метод Ритвельда» программного комплекса PDWin [74] и от 0 до 6 в программе MRJA [75]. В последней фон можно уточнять, разбив рентгенограмму на три интервала.

При экваториальной геометрии съемки плоских образцов на дифрактометре фактор Лоренца, учитывающий влияние расходимости падающих и рассеянных лучей, равен:

$$L(2\theta) = \frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}. \quad (20)$$

Вид фактора поляризации P зависит от наличия или отсутствия в схеме регистрации кристаллов-монокроматоров. Для схемы с монохроматизацией падающих лучей фактор поляризации:

$$P(2\theta) = \frac{1 + 2 \cdot \cos^2(2\theta) \cdot \cos^2(2\alpha_1)}{1 + \cos^2(2\alpha_1)}, \quad (21)$$

где 2θ – угол рассеяния образцом, $2\alpha_1$ – брэгговский угол кристалла-монокроматора в падающих лучах.

В случае рентгеновской дифракции от толстого образца с плоской поверхностью фактор поглощения A равен $\frac{1}{2\mu}$, где μ - линейный коэффициент поглощения.

Структурный фактор $|F_{hkl}|^2$ рассчитывается из варьируемых на каждом этапе значений переменных, к которым относятся координаты и амплитуды тепловых колебаний. Структурный фактор определяет зависимость интенсивности рассеяния от расположения атомов в элементарной ячейке и рассчитывается как квадрат модуля структурной амплитуды:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N_{\text{ат}}} f_j \cdot q_j \cdot T_j \cdot \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)), \quad (22)$$

где f_j - функция атомного рассеяния (амплитуда рассеяния излучения j -ым атомом); q_j - заселенность j -ой позиции в кристаллической решетке; T_j - тепловой множитель (фактор Дебая-Валлера); x_j, y_j, z_j - координаты атомов. Суммирование проводится по числу атомов $N_{ат}$ в элементарной ячейке кристалла.

Тепловой множитель T_j (фактор Дебая-Валлера) для j -го атома задается следующим образом:

$$T_j = \exp(-M_j), \text{ где } M_j = B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (23)$$

Для изотропных кубических кристаллов $B_j = \frac{8}{3} \pi^2 \langle u_j^2 \rangle$, где $\langle u_j^2 \rangle$ - средний квадрат тепловых смещений атома, занимающего j -ю позицию в элементарной ячейке.

Кратность m_{hkl} рефлекса с индексами hkl равна числу семейств плоскостей имеющих одинаковые межплоскостные расстояния и одинаковый структурный множитель. Его значения можно найти в [87, 88].

Следует отметить, что метод, используемый в программе MR1A [75], отличается от методов, реализованных в других программах такого типа тем, что на первом этапе проводятся разложение рентгенограммы на сумму интегральных интенсивностей в конкретной пространственной группе (FPD разложение). Принципиальным отличием метода разложения порошкограммы на сумму интегральных интенсивностей от метода Ритвельда является тот факт, что в первом значения структурных факторов являются независимыми уточняемыми параметрами, а в методе Ритвельда они рассчитываются из значений варьируемых на каждой итерации переменных [75]. Факторы достоверности, о которых будет сказано ниже, полученные в FPD разложении, имеют минимально возможное значение, которое можно получить при дальнейшем уточнении методом Ритвельда. Кроме того, проведение FPD разложения позволяет практически однозначно выбрать пространственную группу. На втором этапе проводятся уточнение методом Ритвельда структурных характеристик кристалла: координат атомов и тепловых параметров.

В качестве функции формы пика $f(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ в формуле (18) в основном используют смешанные функции, такие как: функция псевдо-Войт (PV), функция Томсон-Кох-Хастингс-псевдо-Войт (TCHZ), функция Пирсон 7 (P7).

В программе «Метод Ритвельда» в качестве профильной функции используется функция псевдо-Войта, которая представляет собой смесь функций Коши-Лоренца и Гаусса:

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (24)$$

где η – величина, определяющая соотношение между функциями Лоренца (L) и Гаусса (G) и являющаяся уточняемым параметром. Параметр η может принимать значения от 0 до 1.

Функция Лоренца (Коши) имеет вид:

$$L = \frac{C_1}{1 + 4 \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_m}{H_m} \right)^2}, \quad (25)$$

где значение константы $C_1 = 0.636619772$, H_m – полная ширина m -го брэгговского рефлекса на половине высоты.

Полуширина дифракционной линии H_m не является постоянной величиной, а зависит от брэгговских углов рассеяния, определяющих положения отражений на рентгенограмме. Квадрат полуширины рентгеновской дифракционной линии H_m^2 в случае описания её формы функцией Лоренца определяется следующим выражением:

$$H_m^2 = X \cdot \operatorname{tg} \theta_m + \frac{Y}{\cos \theta_m}, \quad (26)$$

где X, Y – уточняемые параметры.

Функция Гаусса имеет вид:

$$G = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_m\sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{4 \ln 2}{H_m^2} (2\theta_i - 2\theta_m)^2 \right] \quad (27)$$

В случае описания формы линии функцией Гаусса квадрат полуширины рентгеновской дифракционной линии H_m^2 определяется выражением:

$$H_m^2 = U \cdot \operatorname{tg}^2(2\theta_m) + V \cdot \operatorname{tg}(2\theta_m) + W, \quad (28)$$

где U, V, W – уточняемые параметры.

В формулах (25) - (28): $2\theta_i$ - текущий угол рассеяния на рентгенограмме; $2\theta_m$ - брэгговский угол, определяющий положение максимума (или центра тяжести) рентгеновской дифракционной линии с индексами hkl [89].

Поскольку реальные максимумы (особенно на малых углах, $2\theta < 15-25^\circ$) обладают выраженной асимметрией, в уточнение вводят дополнительный параметр асимметрии (фактически домножая симметричную профильную функцию на асимметризирующий множитель).

В программе MR1A [75] в качестве профильной функции использовалась модифицированная функция Пирсона⁷, которая имеет вид [90]:

$$P7 = \begin{cases} \frac{Q}{H_m} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 (2^{1/R_L} - 1) \left(\frac{2\theta - T}{H_m} \right)^2 \right]^{-R_L}, & 2\theta \leq T \\ \frac{Q}{H_m} \left[1 + (1+A)^2 (2^{1/R_H} - 1) \left(\frac{2\theta - T}{H_m} \right)^2 \right]^{-R_H}, & 2\theta \geq T \end{cases} \quad (29)$$

$$\text{где } Q = \frac{2(1+A)}{\pi^{1/2}} \left[A \frac{\Gamma(R_L - 1/2)}{(2^{1/R_L} - 1)^{1/2} \Gamma(R_L)} + \frac{\Gamma(R_H - 1/2)}{(2^{1/R_H} - 1)^{1/2} \Gamma(R_H)} \right]^{-1}. \quad (30)$$

В формулах (29) и (30): $\Gamma(R)$ – гамма-функция; H_m - полуширина дифракционного максимума; T - положение дифракционного максимума в углах 2θ ; A - поправка на асимметрию пика; R_L - степень убывания профиля пика со стороны малых углов; R_H - степень убывания профиля пика со стороны больших углов.

Величины A, R_L, R_H зависят от углов рассеяния 2θ и определяются формулами [90]:

$$\begin{aligned}
 A &= a_1 + \frac{a_2}{\sin \theta} + \frac{a_3}{\sin^2 \theta}, \\
 R_L &= r_{L1} + r_{L2} \sin \theta + \frac{r_{L3}}{\sin \theta}, \\
 R_H &= r_{H1} + r_{H2} \sin \theta + \frac{r_{H3}}{\sin \theta}.
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

Входящие в формулы (31) величины a_1 , a_2 , a_3 , r_{L1} , r_{L2} , r_{L3} , r_{H1} , r_{H2} , r_{H3} уточняются. Полуширина H_m рассчитывается по формуле (28), и входящие в неё величины U , V , W также уточняются в процессе FPD-разложения.

Кроме того, в набор уточняемых в процессе FPD-разложения параметров входят величины Z , D , T , которые учитывают систематический сдвиг положений максимумов экспериментальных пиков относительно теоретически рассчитанных из периодов и углов элементарной ячейки. Несовпадение экспериментальных и рассчитанных значений брэгговских углов обычно наблюдается на рентгенограмме в области малых углов. Причиной такого смещения являются геометрические aberrации схемы регистрации, неточности юстировки и особенности образца. Для учета сдвига в значения углов рассеяния i -го рефлекса вводится поправка вида:

$$\Delta(2\theta) = Z + D \cos \theta_i + T \sin 2\theta_i. \tag{32}$$

Параметры Z , D , T определяют величины смещений, обусловленных сдвигом нуля счетчика, смещением образца с оси гониометра и проникновением лучей в глубину образца соответственно.

Текстура приводит к систематическим искажениям в интенсивностях рефлексов [91].

В программе MR1A учет влияния текстуры проводится по одной из трёх функций преимущественной ориентации:

Функция Ритвельда:

$$Y_{hkl} = G_2 + (1 - G_1) \exp(-G_1 \cdot \alpha), \tag{33}$$

Функция Марча-Долласа:

$$Y_{hkl} = \left[(G_1 \cos \alpha)^2 + \frac{\sin^2 \alpha}{G_1} \right]^{-3/2}, \quad (34)$$

где G_1, G_2 – уточняемые параметры, α – угол между направлением оси текстуры и вектором обратной решетки.

Третий способ учета вклада текстуры, который не требует знания направления преимущественной ориентации, называется методом финской текстуры [91]. Функция, описывающая текстуру, может содержать до 27 уточняемых параметров.

В программе «метод Ритвельда» программного комплекса PDWin учитывается только осевая текстура.

Для оценки согласия эксперимента с рассчитываемой моделью используются факторы недоверности (так называемые R-факторы):

Профильный R_p и весовой профильный R_{wp} факторы недоверности характеризуют точность совпадения профилей экспериментальной и теоретической рентгенограмм во всем интервале углов рассеяния. Профильные факторы R_p и R_{wp} определяются по формулам:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N (I_i^{\text{э}} - I_i^{\text{б}})}{\sum_{i=1}^N I_i^{\text{э}}}, \quad R_{wp} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i (I_i^{\text{э}} - I_i^{\text{б}})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (I_i^{\text{э}})^2} \quad (35)$$

где w_i – вес точки, $I_i^{\text{э}}$ – наблюдаемые интенсивности в каждой точке дифрактограммы, $I_i^{\text{б}}$ – вычисленные значения интенсивностей в каждой точке рентгенограммы (суммирование проводится по всем точкам рентгенограммы), N – количество точек измерений.

Брэгговский фактор рассчитывается по формуле:

$$R_b = \frac{\sum_k |I_k^{\text{э}} - I_k^{\text{б}}|}{\sum_k I_k^{\text{э}}}, \quad (36)$$

где $I_k^{\text{p}}, I_k^{\text{B}}$ - рассчитанная и экспериментальная интенсивности брэгговского отражения.

Кроме того, рассчитывается ожидаемый R-фактор, который соответствует минимально возможному значению R в рамках достигнутой экспериментальной точности:

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i (I_i^{\text{p}})^2} \right]^{1/2}, \quad (37)$$

а также критерий G ("goodness of fit") – "качество подгонки":

$$\text{GofF} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i (I_i^{\text{p}} - I_i^{\text{B}})^2}{N - P} = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_e} \right)^2, \quad (38)$$

в формулах (37), (38) P – число уточняемых параметров.

В данной работе процедура уточнения атомной структуры исследуемых образцов проводилась с использованием программных комплексов MR1A [75] и PDWin [74].

Прежде чем начать уточнение структурных и профильных параметров, необходимо было хорошо подогнать наблюдаемые и расчетные позиции пиков. Т.е. прежде всего, уточнялись периоды элементарной ячейки и поправка угла 2θ (которая включает и смещение нуля, и отклонение по 2θ , вызванное смещением образца от оси гониометра). Когда хорошее согласие в позициях пиков было достигнуто, уточнялись другие профильные параметры (сначала ширина пика, затем асимметрия пика).

Уточнение структуры средней сложности может потребовать сотни циклов, тогда как более сложная структура может потребовать несколько сотен циклов. Изменения в позициях атомов вызывают изменения в величинах структурного фактора и, таким образом, в интенсивностях соответствующих пиков, тогда как параметры смещения атомов (тепловые) приводят к увеличению интенсивностей в области больших углов (недостаточные тепловые параметры) или ее снижению (избыточные тепловые параметры). Уточнение структурных параметров начинали

с уточнения позиций более тяжелых атомов, а уже уточнялись позиции более легких. Затем переходили к уточнению тепловых параметров (сначала более тяжелых атомов). На каждом шаге уточнялись профильные параметры.

Поскольку порошковые дифракционные данные являются одномерной проекцией трехмерных данных, они страдают неизбежной потерей информации. Один из способов скомпенсировать эту потерю, это дополнить дифракционные данные информацией из других источников. Геометрическая информация (длины химических связей и углы), полученная из родственных структур сама приводит к такому подходу. Эта информация может быть использована в уточнении по методу Ритвельда двумя путями: для увеличения числа данных (второй набор данных, состоящий из геометрических «данных») или уменьшения числа данных (например, жесткая модель). Первое обычно предпочтительнее, так как более осуществимо. Использование ограничений в этом случае не только увеличивает количество данных, тем самым позволяя уточнить большее количество параметров, но также сохраняет геометрию структурной модели разумной. Необходимо, чтобы окончательная структурная модель удовлетворительно описывала как геометрические, так и структурные данные.

Уточнение обычно заканчивается, когда R-факторы не меняются и в идеале $GofF = 1$. Если величина $GofF$ меньше 1, то это указывает на низкую величину соотношения «сигнал/шум» в дифракционном эксперименте (требуется более длительная регистрация) [95].

R-факторы являются полезными индикаторами для оценки уточнения, однако наиболее важными критериями оценки качества уточнения по методу Ритвельда являются: 1) подгонка расчетного спектра к экспериментальным данным и 2) химический смысл структурной модели. Первый можно оценить исходя из окончательного вида профиля спектра, а последнее – тщательным изучением окончательных параметров атомов. Межатомные расстояния должны быть оправданными, углы связей разумными, а параметры заселенности согласовываться с химическим составом материала.

2.3 Методика исследования аморфной составляющей исследуемых образцов

Наличие только ближнего порядка в расположении частиц приводит к тому, что рассеяние некристаллическими материалами носит диффузный характер и построение углового распределения интенсивности $I_{\text{изм.}}$ производится во всем интервале углов рассеяния 2θ . При дальнейшей обработке экспериментальных данных осуществлялся переход от масштаба углов рассеяния к масштабу длины s дифракционного вектора.

Измеренная интенсивность рассеяния $I_{\text{изм.}}(s)$ включает в себя интенсивность рассеяния образцом $I(s)$, воздухом и собственный фон (с.ф.) регистрирующей схемы [96].

Рассеяние воздухом ($I_{\text{в.}}(s)$) измерялся в отсутствии образца. Для бесконечно толстого образца поправка на рассеяние воздухом равна $\frac{1}{2}I_{\text{в.}}(s)$.

$$s = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}, \quad (39)$$

где 2θ - угол рассеяния, λ - длина волны используемого излучения.

Затем в исправленные на рассеяние воздухом и с.ф. значения интенсивности рассеяния $I(s)$ вводились поправки на поляризацию (формула (21)) и поглощение ($\frac{1}{2\mu_m \rho}$) [96, 98].

Интенсивность рассеяния с поправкой на рассеяние воздухом, поглощение и поляризацию ($I_0(s)$) записывается в виде:

$$I_0(s) = I(s)P^{-1}A^{-1}. \quad (40)$$

Массовые коэффициенты поглощения μ_m для всех элементов периодической системы и различных типов излучений приводятся в таблицах [97]. Для многокомпонентных материалов, к которым относятся исследуемые образцы, μ_m рассчитывалась следующим образом.

Если состав материала задан в весовых процентах, то есть элемент А по весу составляет x_1 %, элемент В – x_2 % и т.д. от общего веса элементов, входящих в формульную единицу, то

$$\mu_m^{\text{MH}} = \mu_m^{\text{A}} \cdot x_1 + \mu_m^{\text{B}} \cdot x_2 + \dots, \quad (41)$$

где μ_m^{MH} , μ_m^{A} , μ_m^{B} – коэффициенты массового поглощения исследуемого материала и его компонентов соответственно.

Если известен атомный состав вещества: y_1 , y_2 – числа атомов элементов А, В и т.д. или доли количества атомов А, В и т.д. от полного числа атомов в соединении, то

$$\mu_m^{\text{MH}} = \frac{\mu_m^{\text{A}} \cdot y_1 \cdot (\text{A.В.})_{\text{A}} + \mu_m^{\text{B}} \cdot y_2 \cdot (\text{A.В.})_{\text{B}} + \dots}{y_1 \cdot (\text{A.В.})_{\text{A}} + y_2 \cdot (\text{A.В.})_{\text{B}} + \dots}, \quad (42)$$

где $(\text{A.В.})_{\text{A}}$, $(\text{A.В.})_{\text{B}}$ – атомные веса элементов А, В [98].

В полученных теоретических уравнениях, используемых для расчета функций радиального распределения, интенсивность рассеяния $I_{0N}(s)$ не должна зависеть от условий регистрации. Вследствие этого возникает необходимость приведения экспериментальной интенсивности, полученной в имп./сек, к электронным единицам на единицу состава, т.е. нормировки кривой распределения интенсивности рассеяния. Перевод в электронные единицы на единицу состава (обычно это формульная единица исследуемого материала) наиболее корректно осуществляется путем нормировки методами Крог - Моэ – Нормана и Уоррена [98].

По Уоррену коэффициент нормировки K_0 рассчитывается как:

$$K_0 = \frac{\sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} \sum_j [f_j^2(s) + I_{kj}(s)] s^2 \exp(-\alpha_1^2 s^2) g^{-2}}{\sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} I_0(s) s^2 \exp(-\alpha_1^2 s^2) g^{-2}}. \quad (43)$$

В формуле (43): j – номер атома в формульной единице исследуемого материала; $f_j(s)$ – функция атомного рассеяния j -го атома, в табличные значения $f_{j0}(s)$ которой введены поправки на аномальную дисперсию $\Delta f'$ и $\Delta f''$:

$$f_j^2(s) = [f_{j0}(s) + \Delta f']^2 + \Delta f''^2; \quad (44)$$

$I_{kj}(s)$ – интенсивность некогерентного (комптоновского) рассеяния j -м атомом с учетом релятивистской поправки V^{-3} : $I_{kj}(s) = I_{k0j}(s)V^{-3}$; $\exp(-\alpha^2 s^2)$ – фактор затухания, вводимый для уменьшения влияния ошибок эксперимента при больших значениях длины дифракционного вектора s ; θ – угол скольжения; λ – длина волны падающего излучения; коэффициент затухания α принимался равным 0.1; $g^{-2}(s)$ – фактор обострения, повышающий контрастность интерференционной функции рассеяния при больших значениях s . Величина $g(s)$ близка к 1 при $s=0$ и плавно спадает с возрастанием s , а фактор обострения рассчитывался как $g(s) = \sum_{j=1}^M f_j^2(s) / \sum_{j=1}^M Z_j$, где $f_j(s)$ – функция атомного рассеяния и Z_j – число электронов в атоме j , M – число атомов в формульной единице соединения. $I_{k0j}(s)$ – табличные значения интенсивности комптоновского рассеяния. Значения $f_{j0}(s)$, $I_{k0j}(s)$, V^{-3} , $\Delta f'$ и $\Delta f''$ приведены в [97] в виде таблиц.

Исправленная на комптоновское рассеяние интенсивность $I_{0N}(s)$ в электронных единицах на единицу состава равна:

$$I_{0N}(s) = I_0(s)K_0 - \sum_j I_{kj}(s). \quad (45)$$

Распределение интенсивности $I_{0N}(s)$ осциллирует около плавно спадающей с возрастанием s кривой $I_H(s) = \sum_j f_j^2(s)$. Кривую $I_H(s)$ называют кривой независимого рассеяния: так рассеивал бы исследуемый материал, если бы не было корреляции в расположении образующих его частиц.

Разность кривых $I_{0N}(s)$ и $I_H(s)$ дает интерференционную функцию рассеяния $i(s)$:

$$i(s) = I_{0N} - \sum_j f_j^2, \quad (46)$$

характеризующую интерференционные эффекты, возникающие при рассеянии рентгеновских лучей некристаллическими материалами с ближним порядком в расположении атомов.

Обозначим

$$P_{ij}(r) = \int_0^{s_{\max}} f_i f_j \sin(sr_{ij}) \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s) \sin(sr) ds. \quad (47)$$

Функция парного взаимодействия атомов (парная функция) $P_{ij}(r)$ характеризует распределение электронной плотности одной отдельно взятой пары атомов i и j . Площадь под парной функцией приблизительно равна $\pi Z_i Z_j$.

$$\sum_i \sum_j \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j + \int_0^{s_{\max}} si(s) \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s) \sin(sr) ds. \quad (48)$$

Правую часть уравнения (48) обозначают $D(r)$ и рассчитывают из кривых $i(s)$, рассчитанных из эксперимента по формуле (46):

$$D(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j + \int_0^{s_{\max}} si(s) \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s) \sin(sr) ds, \quad (49)$$

Верхний предел интегрирования s_{\max} в формуле (49) определяется величиной длины волны падающего излучения и возможностями гониометра: $2\theta_{\max} \approx 150^\circ$.

Полученная кривая $D(r)$ представляется в виде суммы парных функций $P_{ij}(r)$:

$$D(r) = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^M \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r) = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^M \frac{N_{ij}}{r_{ij}} \int_0^{s_{\max}} \frac{f_i(s) f_j(s)}{g^2(s)} \exp(-\alpha^2 s^2) \exp(-\sigma_{ij}^2 s^2) \sin(sr_{ij}) \sin(sr) ds, \quad (50)$$

Формула (50) представляет собой систему линейных уравнений относительно координационных чисел N_{ij} .

Обозначив,

$$H(s) = si(s) \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s), \quad (51)$$

выражение (49) можно переписать в виде:

$$D(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j + \int_0^{s_{\max}} H(s) \sin(sr) ds. \quad (52)$$

Подынтегральная функция $H(s)$ представляет собой s -взвешенную интерференционную функцию.

Ширина максимумов функций $P_{ij}(r)$, а также высота и положения сопровождающих основные максимумы пиков обрыва определяются значением

s_{\max} – верхнего предела интегрирования в (52). В реальных некристаллических материалах ширина максимума парной функции $P_{ij}(r)$ возрастает вследствие наличия дисперсии σ_{ij} межатомных расстояний относительно среднего значения r_{ij} , обусловленной как статистическими, так и динамическими (тепловыми) смещениями атомов. Величину σ_{ij} обычно называют размытием координационной сферы.

Для учета размытия координационных сфер вместо $P_{ij}(r)$ вводится эффективная функция $P'_{ij}(r)$, представляющая собой свертку парной функции $P_{ij}(r)$ с функцией распределения расстояний $G_{ij}(r-r_{ij})$. В качестве $G_{ij}(r-r_{ij})$ выбирают функцию, наиболее хорошо соответствующую форме максимумов кривой $D(r)$. При расчете $P_{ij}(r)$ в формуле (47) заменяется на $P'_{ij}(r)$. В итоге получаем систему из n линейных относительно координационных чисел N_{ij} уравнений, где n - число точек на кривой $D(r)$. Задавая значения r_{ij} в первом приближении, как положения максимумов кривой $D(r)$, и подбирая в процессе расчета r_{ij} и σ_{ij} , N_{ij} можно найти методом наименьших квадратов (МНК) [98].

В первом приближении в качестве исходных значений радиусов координационных сфер задаются значения r_{ij} , рассчитанные для кристаллических модификаций исследуемого материала, химический состав которых соответствует составу исследуемых объектов. Затем r_{ij} и σ_{ij} подбираются методом последовательных приближений.

В многокомпонентных материалах зачастую одни и те же по величине межатомные расстояния могут быть между атомами разных сортов. В этих случаях разрешения кривых $D(r)$, рассчитанных для аморфных материалов, недостаточно для отдельного расчета координационных чисел даже в случае использования метода СВД-разложения. В связи с этим, для проведения сравнения экспериментальных данных с соответствующими величинами для кристаллов приходилось для последних рассчитывать значения радиусов и координационных чисел, объединяя координационные сферы. В случае, когда объединяются сферы, состоящие из пар атомов разного сорта ($i, j; i_1, j_1$), координационные числа для

кристаллов необходимо пересчитывать согласно соотношению: $N_{ij} = N_{i1,j1} \cdot \frac{Z_i Z_{j1}}{Z_i Z_j}$, вытекающему из равенства площадей под максимумами кривых распределения парных функций [96].

Совокупность полученных характеристик ближнего порядка (N_{ij} , r_{ij} и σ_{ij}) должна быть проанализирована на достоверность, причем в первую очередь необходимо руководствоваться кристаллохимическими соображениями. Математическим критерием достоверности служит величина q , характеризующая степень несовпадения экспериментальной кривой $D(r)$, рассчитанной по формуле (50), и $D_{мнк}(r)$, рассчитанной по полученному набору N_{ij} , r_{ij} и σ_{ij} . Степень совпадения $D_{мнк}(r)$ и $D(r)$ оценивается также визуально по графику.

Величина q рассчитывалась следующим образом: находилось среднеквадратичное отклонение $\Delta D(r_1)$ в каждой точке кривой $\overline{D}(r_1)$, рассчитанной по экспериментальным данным, как

$$\Delta D(r_1) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [D_i(r_1) - \overline{D}(r_1)]^2}{n(n-1)}}, \quad (53)$$

где $\overline{D}(r_1) = \frac{1}{n} \sum_{m=1}^n D_m(r_1)$. Каждая кривая $D_m(r)$ рассчитывалась из соответствующей экспериментальной кривой интенсивности рассеяния $I_m(s)$. Таким образом, n – число экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния.

Затем

$$q = \frac{\sum_{l=1_{\min}}^{l_{\max}} \frac{|\overline{D}(r_l) - D_{\text{подб}}(r_l)|}{\overline{D}(r_l)}}{(l_{\max} - l_{\min}) + 1} \cdot 100\%. \quad (54)$$

Значения l_{\min} и l_{\max} ограничивали область подгонки кривых $D(r)$ и $D_{\text{подб}}(r)$ значениями r_{\min} и r_{\max} : r_{\min} соответствовало началу 1-го максимума, r_{\max} – радиусу последней координационной сферы, для которой производился расчет N_{ij} .

2.4 Расчет теоретических картин рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов

Согласно данной модели, аморфный материал представляется как совокупность малых кристаллитов, состоящих из несколько элементарных ячеек, ориентированных друг относительно друга и относительно первичного пучка случайным образом [99, 100].

Кривые распределения интенсивности рассеяния для такой модели рассчитывались по модифицированной формуле Дебая:

$$I(s) = \sum_{i=1}^N f_i^2 + \sum_{i=1}^{N_{\max}} (f_{p_i}^* f_{q_i} + f_{p_i} f_{q_i}^*) N_{n_i} \frac{\sin(sr)}{(sr)} \exp(-0.5\sigma_i^2 s^2) \quad (55)$$

Здесь первое слагаемое описывает независимое рассеяние атомами кластера, а второе обусловлено интерференцией рассеянных волн; f_{p_i} , f_{q_i} – функции атомного рассеяния для атомов, образующих пару с расстоянием r_i , N_{\max} – число различных межатомных расстояний r_i , N_{n_i} – количество пар атомов в кластере, находящихся на одном и том же «среднем» расстоянии r_i друг от друга, σ_i – дисперсия r_i .

Для сопоставления результатов расчета с экспериментом необходимо разделить $I(s)$ на число формульных единиц в кластере, поскольку значения интенсивности рассеяния, рассчитанные по формуле (55), зависят от числа атомов в кластере, а экспериментальные значения интенсивности рассеяния, выраженные в электронных единицах, как правило, нормированы на формульную единицу.

Оценка качества подбираемой модели структуры, т.е. степени расхождения теоретически рассчитанной и экспериментальной кривых $I(s)$, производилась с помощью профильного фактора недостоверности, который рассчитывался по формуле:

$$R_p = \frac{\sum_i |I_i^{\text{эксп}} - I_i^{\text{теор}}|}{\sum_i I_i^{\text{эксп}}} \quad (56)$$

Затем из кривых $I(s)$ рассчитывались s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$ и кривые распределения парных функций $D(r)$. Для расчета

теоретических кривых распределения интенсивности рассеяния $I(s)$, s -взвешенных интерференционных функций $H(s)$ (формула (51)) и кривых распределения парных функций $D(r)$ (формула (52)) использовалась программа [101], в основе которой лежит методика, подробное описание которой приведено в работе [102].

Расчет теоретических дифракционных картин рассеяния для моделей проводился в МоКа излучении.

Исходные конфигурации представляли собой области, состоящие из конкретного числа элементарных ячеек. Построение конфигураций проводилось двумя способами. В первом случае строился кластер, размеры которого определялись трансляцией элементарной ячейки вдоль кристаллографических осей координат X , Y , Z . Число трансляций варьировалось. Во втором случае, параллельный перенос элементарной ячейки осуществлялся вдоль декартовых осей x , y , z на некоторые расстояния в ангстремах. Задаваемые расстояния соответствовали значениям периодов элементарной ячейки.

Модель считалась удовлетворительной, если рассчитанная для нее интерференционная функция $H(s)_{\text{теор}}$ в пределах погрешности эксперимента совпадала с $H(s)_{\text{эксп}}$ исследуемого материала. В противном случае поиск структурной модели был продолжен методом молекулярной динамики.

2.5 Молекулярно-динамический эксперимент (МДЭ)

Для выяснения того, какая модель области когерентного рассеяния, возникающей в результате разупорядоченной структуры, наиболее близка к реальности, кластеры, сформированные в рамках мелкокристаллитной модели были отрелаксированы методом молекулярной динамики (МД). Под релаксацией подразумевается выдерживание модельной системы атомов при постоянных условиях (заданной температуре, фиксированных потенциалах межатомного взаимодействия и т.д.) в течение достаточно продолжительного промежутка времени. При этом потенциальная энергия системы должна уменьшиться до равновесного значения и на протяжении достаточно длительного времени оставаться в среднем постоянной [102].

При проведении МДЭ для описания межатомных взаимодействий был выбран потенциал в форме Борна-Майера-Хиггинса:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r^6}, \quad (57)$$

где i, j – сорт атомов, r – межатомное расстояние.

Первое слагаемое описывает кулоновское взаимодействие между ионами с зарядами q_i и q_j , задаваемых в долях заряда электрона.

Второе слагаемое отвечает за отталкивание ионов (атомов), при их приближении друг к другу из-за отталкивания электронных оболочек. Параметр ρ отвечает за жесткость взаимодействия двух частиц.

Третье слагаемое описывает притяжение частиц, обусловленное Ван-дер-Ваальсовским диполь-дипольным взаимодействием, которое возникает при взаимной поляризации частиц при их приближении друг к другу.

Релаксируемые кластеры помещались в центр модельного объема в виде куба размеры которого и радиус обрыва потенциала для учёта кулоновского взаимодействия каждого иона со всеми остальными выбирались в соответствии с размерами кластера. Температура в системе поддерживалась 800 К. Выбор данного значения температуры обусловлен стремлением ускорить процесс достижения равновесного состояния сформированных кластеров. Шаг по времени был выбран $1 \cdot 10^{-15}$ сек.

На различных этапах моделирования из полученных значений координат атомов конфигурации проводились расчеты кривых распределения интенсивности $I(s)$, s -взвешенных интерференционных функций $H(s)$ и функций радиального распределения плотности вероятности $W(r)$.

$$W(r) = D(r)/D_0(r), \quad (58)$$

где $D_0(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j$ в случае бесконечной среды. В случае кластера конечных размеров $D_0(r)$ – плавная кривая, рассчитанная из значений интерференционной функции $H(s)$ в интервале s от 0.01 до s_{\min} , т.е. в области малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [102].

Глава 3. Влияние механоактивации на структурное состояние псевдоволластонита

Как указывалось выше, установлено три полиморфных модификации псевдоволластонита, две из которых являются политипами. Необходимо было проанализировать, к какой модификации принадлежит исходный порошок псевдоволластонита.

3.1 Структурные характеристики исходного порошкового псевдоволластонита

Качественный фазовый анализ исходного псевдоволластонита проводился путем сравнения экспериментальной рентгенограммы с рентгенограммами, рассчитанными по данным об атомной структуре трёх модификаций псевдоволластонита, представленным в базе кристаллографических характеристик неорганических соединений ICSD [103] (рис. 3.1).

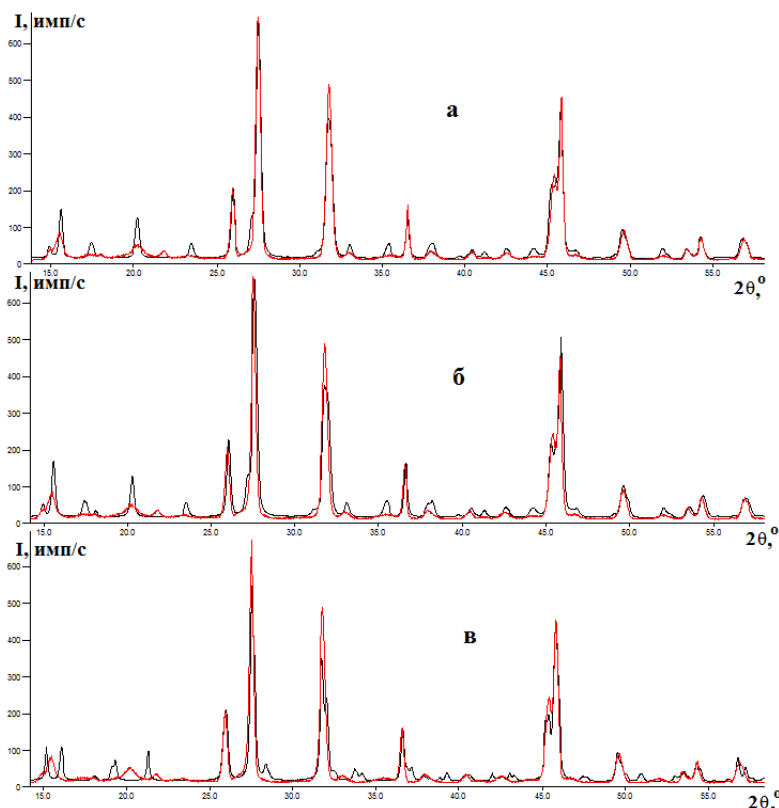


Рисунок 3.1 – Экспериментальная рентгенограмма псевдоволластонита, полученная на $\text{CuK}\alpha$ излучении —, и рентгенограммы, рассчитанные для трёх модификаций псевдоволластонита —: а) 1 α [23]; б) 2 [22]; в) 3 [21]

Как показывает анализ рис. 3.1, рентгенограмма псевдоволластонита 3 отличается от таковых для псевдоволластонита 1 α , псевдоволластонита 2 и эксперимента. Следовательно, структура исходного образца относится либо к псевдоволластониту 1 α с пространственной группой симметрии $C\bar{1}$, либо к псевдоволластониту 2 с пространственной группой симметрии $C2/c$.

Определение пространственной группы симметрии позволяют программы комплекса MRIA [75] на этапе FPD разложения.

После уточнения профильных характеристик рентгенограммы и структурных факторов, факторы недостоверности, характеризующие степень совпадения экспериментальной и теоретической рентгенограмм для псевдоволластонита 2 составляли: $R_p = 6.16\%$, $R_b = 10.52\%$, а для псевдоволластонита 1 α : $R_p = 5.84\%$, $R_b = 9.90\%$. Факторы недостоверности, полученные в FPD разложении, имеют минимально возможное значение, которое можно получить при дальнейшем уточнении методом Ритвельда.

Таким образом, исходный порошковый псевдоволластонит, синтезированный спеканием $CaCO_3$ и SiO_2 при $1200^\circ C$ в течение 10 ч., представляет собой псевдоволластонит 1 α , кристаллизующийся в триклинной сингонии, пространственная группа симметрии $C\bar{1}$.

Данный результат согласуется с выводами, сделанными в работах [22, 23]. Авторы [22, 23] установили, что псевдоволластонит 1 α образуется при температуре спекания $1100^\circ C$, а псевдоволластонит 2 образуется при условиях, когда температура отжига выше $1440^\circ C$ и время отжига около 168 ч.

Графический результат последующего уточнения методом Ритвельда профильных и структурных характеристик рентгенограммы образца приведён на рис. 3.2.

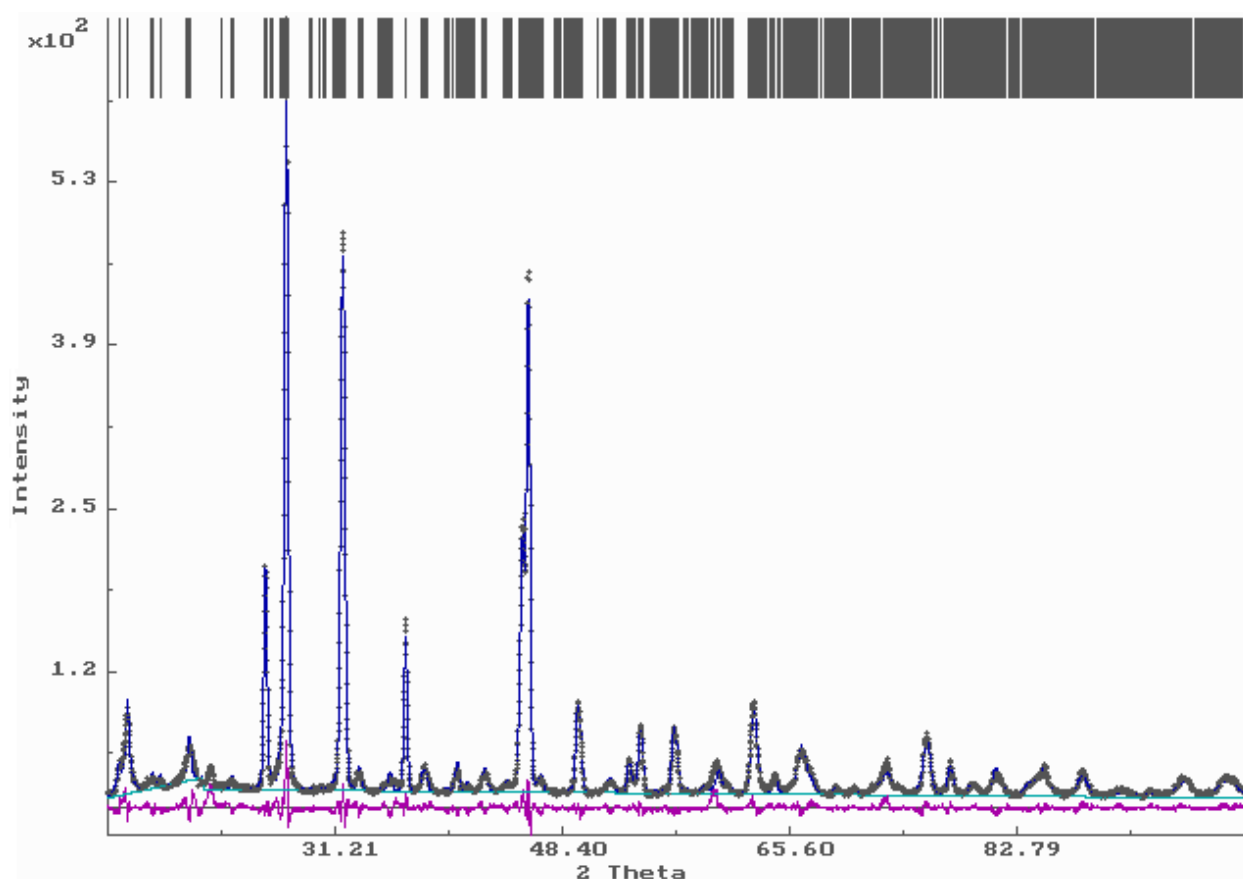


Рисунок 3.2 – Рассчитанная — и экспериментальная +++ рентгенограммы исходного образца псевдоволластонита. Вертикальные линии в верхней части рисунка указывают положения отражений; внизу - разностная кривая. Факторы недостоверности составили: $R_p = 12.06 \%$, $R_b = 7.15 \%$

Исходными данными служили периоды и углы элементарной ячейки, координаты атомов и параметры теплового движения псевдоволластонита 1α , приведенные в [23].

Уточненные значения периодов и углов элементарной ячейки, а также уточненные значения координат атомов и изотропный тепловой параметр B_{iso} для исходного порошкового образца в пределах погрешности эксперимента совпадают с данными работы [23] (табл. 3.1, 3.2).

Таблица 3.1 – Результаты уточнения периодов и углов элементарной ячейки исходного псевдоволластонита

CaSiO_3	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
Исходный	6.855(1)	11.891(3)	19.667(71)	90.25(2)	90.53(1)	90.00(3)
Литературные данные [23]	6.853(3)	11.895(5)	19.674(13)	90.12(3)	90.55(3)	90.00(3)

Таблица 3.2 – Уточненные значения координат атомов в элементарной ячейке исходного образца псевдоволластонита и изотропный тепловой параметр B_{iso}

атом	x/a [23]	данная работа x/a	y/b [23]	данная работа y/b	z/c [23]	данная работа z/c	B_{iso} , (\AA^2) [23]	данная работа B_{iso} , (\AA^2)
Ca1	0.5	0.5000	0.5	0.5000	0	0.0000	0.86	0.40
Ca2	0.5115(2)	0.5114(4)	0.8357(1)	0.8359(2)	0.0004(5)	0.0008(1)	0.97	0.93
Ca3	0.5002(3)	0.5002(3)	0.4964(1)	0.4966(1)	0.2501(4)	0.2501(1)	0.96	0.41
Ca4	0.5004(3)	0.5002(3)	0.8436(1)	0.8439(1)	0.2500(4)	0.2505(1)	0.89	0.83
Ca5	0.0006(3)	0.0006(2)	0.6722(2)	0.6724(2)	0.2500(4)	0.2503(1)	1.02	0.48
Ca6	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	1.06	1.16
Ca7	0.4886(3)	0.4883(4)	0.8357(2)	0.8360(2)	0.4995(4)	0.5001(1)	0.82	0.41
Si1	0.2066(3)	0.2067(3)	0.5387(1)	0.5388(2)	0.1249(5)	0.1249(1)	0.63	1.03
Si2	0.2021(3)	0.2021(3)	0.7975(2)	0.7977(2)	0.1222(5)	0.1226(1)	0.77	0.93
Si3	0.5926(2)	0.5925(3)	0.6702(1)	0.6704(2)	0.1278(5)	0.1280(1)	0.66	1.49
Si4	0.4068(3)	0.4067(3)	0.6701(2)	0.6703(2)	0.3720(5)	0.3723(1)	0.74	1.48
Si5	0.7933(3)	0.7932(3)	0.5387(1)	0.5389(2)	0.3749(4)	0.3750(1)	0.66	0.73
Si6	0.7983(3)	0.7980(3)	0.7972(2)	0.7975(2)	0.3778(5)	0.3782(1)	0.72	0.71
O1	0.1584(7)	0.1585(3)	0.4853(5)	0.4854(2)	0.0523(2)	0.0522(1)	1.16	0.10
O2	0.1533(8)	0.1533(4)	0.8448(5)	0.8450(2)	0.0479(1)	0.0483(1)	1.10	0.86
O3	0.7001(7)	0.7000(3)	0.6704(4)	0.6707(2)	0.0562(2)	0.0564(1)	1.29	0.46
O4	0.1554(8)	0.1555(3)	0.4869(5)	0.4870(2)	0.1968(2)	0.1968(1)	1.11	0.58
O5	0.1451(8)	0.1451(3)	0.8505(4)	0.8507(2)	0.1927(2)	0.1932(1)	1.46	0.44
O6	0.6907(9)	0.6906(2)	0.6712(5)	0.6715(2)	0.2016(2)	0.2018(1)	1.40	0.28
O7	0.3094(8)	0.3093(3)	0.6712(5)	0.6714(2)	0.2981(2)	0.2984(1)	1.14	0.34
O8	0.8435(8)	0.8434(3)	0.4873(4)	0.4875(2)	0.303(2)	0.3030(1)	1.06	0.72
O9	0.8544(8)	0.8541(3)	0.8494(4)	0.8497(2)	0.3067(2)	0.3072(1)	1.27	0.61
O10	0.3002(7)	0.3001(3)	0.6708(5)	0.6710(2)	0.4420(2)	0.4423(1)	1.41	0.33
O11	0.8426(7)	0.8424(3)	0.4855(4)	0.4857(2)	0.4460(2)	0.4460(1)	1.42	0.39
O12	0.8478(8)	0.8474(4)	0.8458(4)	0.8461(2)	0.4512(2)	0.4517(1)	1.46	0.91
O13	0.1117(7)	0.1118(2)	0.6669(4)	0.6671(2)	0.1235(1)	0.1237(1)	0.80	1.83
O14	0.4480(7)	0.4480(3)	0.5584(4)	0.5586(2)	0.1261(1)	0.1261(1)	1.04	2.76
O15	0.4428(7)	0.4427(3)	0.7797(4)	0.7799(2)	0.1254(1)	0.1258(1)	0.95	1.97
O16	0.5538(7)	0.5537(3)	0.5580(4)	0.5582(2)	0.3741(1)	0.3742(1)	0.91	0.39
O17	0.5566(6)	0.5564(3)	0.7804(4)	0.7807(2)	0.3748(1)	0.3752(1)	1.09	1.54
O18	0.8898(7)	0.8895(2)	0.6676(4)	0.6679(2)	0.3757(1)	0.3759(1)	0.99	1.54

Соответственно, в хорошем согласии находятся и межатомные расстояния (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Межатомные расстояния (Å), рассчитанные по уточнённым значениям координат атомов, в сравнении с данными [23] для псевдоволластонита 1а

Ca1	[23]	Ca1	Данная работа	Ca2	[23]	Ca2	Данная работа	Ca3	[23]	Ca3	Данная работа
O1	2.571(7)	O1	2.571(3)	O1	2.278(7)	O1	2.273(4)	O4	2.573(7)	O4	2.578(3)
O1'	2.571(7)	O1'	2.571(3)	O1'	2.636(7)	O1'	2.637(4)	O5	2.302(7)	O5	2.292(3)
O2	2.320(6)	O2	2.324(3)	O2	2.638(7)	O2	2.637(4)	O6	2.637(7)	O6	2.640(3)
O2'	2.320(6)	O2'	2.321(3)	O2'	2.601(6)	O2'	2.607(4)	O7	2.628(7)	O7	2.635(3)
O3	2.679(7)	O3	2.680(3)	O3	2.590(7)	O3	2.592(4)	O8	2.567(7)	O8	2.566(3)
O3'	2.679(7)	O3'	2.680(3)	O3'	2.281(7)	O3'	2.286(4)	O9	2.308(7)	O9	2.314(3)
O14	2.603(6)	O14	2.601(9)	O13	2.573(6)	O13	2.583(9)	O14	2.570(7)	O14	2.573(9)
O14'	2.603(6)	O14'	2.601(9)	O15	2.600(6)	O15	2.597(9)	O16	2.570(7)	O16	2.568(9)

Ca4	[23]	Ca4	Данная работа	Ca5	[23]	Ca5	Данная работа
O4	2.271(7)	O4	2.276(3)	O4	2.666(7)	O4	2.664(4)
O5	2.674(7)	O5	2.674(3)	O5	2.609(7)	O5	2.604(4)
O6	2.619(7)	O6	2.613(3)	O6	2.312(7)	O6	2.321(3)
O7	2.618(7)	O7	2.617(3)	O7	2.312(7)	O7	2.310(3)
O8	2.272(7)	O8	2.268(3)	O8	2.667(7)	O8	2.666(4)
O9	2.659(7)	O9	2.661(3)	O9	2.588(7)	O9	2.590(4)
O15	2.591(7)	O15	2.591(9)	O13	2.612(7)	O13	2.611(9)
O17	2.595(7)	O17	2.594(9)	O18	2.595(7)	O18	2.592(9)

Ca6	[23]	Ca6	Данная работа	Ca7	[23]	Ca7	Данная работа
O10	2.701(7)	O10	2.700(3)	O10	2.599(7)	O10	2.600(4)
O10'	2.701(7)	O10'	2.700(3)	O10'	2.302(7)	O10'	2.289(4)
O11	2.594(7)	O11	2.590(3)	O11	2.295(7)	O11	2.302(4)
O11'	2.591(7)	O11'	2.590(3)	O11'	2.639(7)	O11'	2.631(4)
O12	2.311(7)	O12	2.305(3)	O12	2.654(7)	O12	2.650(4)
O12'	2.311(7)	O12'	2.305(3)	O12'	2.614(7)	O12'	2.618(4)
O16	2.600(7)	O16	2.601(9)	O17	2.584(7)	O17	2.587(9)
O16'	2.602(7)	O16'	2.601(9)	O18	2.585(7)	O18	2.572(9)

Si1	[23]	Si1	Данная работа	Si2	[23]	Si2	Данная работа	Si3	[23]	Si3	Данная работа
O1	1.596(7)	O1	1.594(5)	O2	1.600(7)	O2	1.601(6)	O3	1.598(7)	O3	1.595(5)
O4	1.590(7)	O4	1.587(5)	O5	1.574(7)	O5	1.575(5)	O6	1.598(7)	O6	1.594(5)
O13	1.658(6)	O13	1.658(3)	O13	1.671(6)	O13	1.672(3)	O14	1.659(6)	O14	1.685(3)
O14	1.670(6)	O14	1.671(3)	O15	1.662(6)	O15	1.663(3)	O15	1.659(6)	O15	1.659(3)
Si4	[23]	Si4	Данная работа	Si5	[23]	Si5	Данная работа	Si6	[23]	Si6	Данная работа
O7	1.593(7)	O7	1.594(6)	O8	1.585(7)	O8	1.581(5)	O9	1.586(7)	O9	1.581(5)
O10	1.565(7)	O10	1.565(5)	O11	1.571(7)	O11	1.569(5)	O12	1.588(7)	O12	1.588(6)
O16	1.669(6)	O16	1.671(3)	O16	1.659(6)	O16	1.658(3)	O17	1.668(6)	O17	1.669(3)
O17	1.666(6)	O17	1.667(3)	O18	1.669(6)	O18	1.670(3)	O18	1.662(6)	O18	1.664(3)

Таким образом, исходный порошковый псевдоволластонит, полученный при температуре спекания 1200°C , относится к триклинной сингонии, пространственная группа симметрии $C\bar{1}$.

3.2 Влияние механоактивации на структурное состояние псевдоволластонита

Рентгенограммы механоактивированных в атмосферах воздуха и углекислого газа в течение 10 минут образцов псевдоволластонита, свидетельствуют об их аморфно-кристаллическом состоянии (рис. 3.3 а, б).

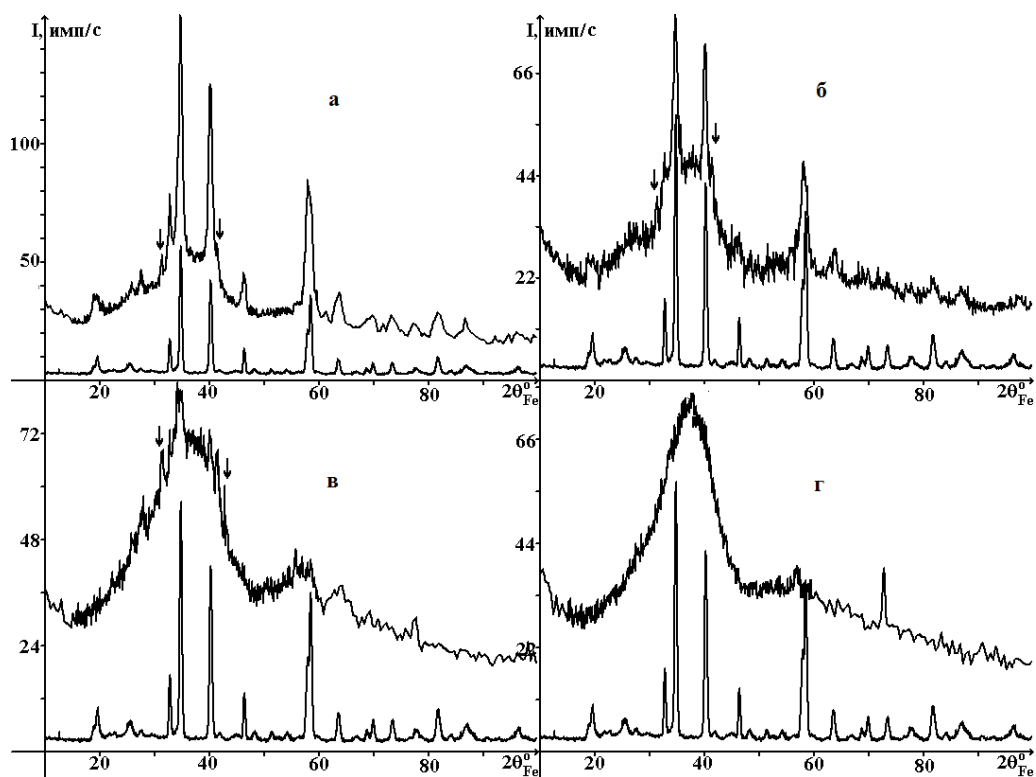


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы механоактивированного и кристаллического (в нижней части рисунка) псевдоволластонита: а) 10 мин. в CO_2 ; б) 10 мин. в воздухе; в) 30 мин. в CO_2 ; г) 30 мин. в воздухе; излучение $\text{FeK}\alpha$

Интенсивности отражений от кристаллической фазы выше, соответственно и их количество больше на рентгенограмме образца, механоактивированного в атмосфере углекислого газа (рис. 3.3 а, б).

После 30 мин. МА доля кристаллической фазы в обоих образцах резко уменьшается: рентгенограммы имеют вид, характерный для аморфного материала

со следами кристаллической составляющей, наиболее ярко выраженными для псевдоволластонита, механоактивированного в атмосфере CO_2 (рис. 3.3 в, г).

Таким образом, МА псевдоволластонита в воздухе протекает эффективнее, чем в CO_2 .

Поскольку на рентгенограммах механоактивированных образцов наблюдается слабые следы отражений, не относящиеся к псевдоволластониту (указаны стрелками на рис. 3.3а), то был выполнен рентгенографический эксперимент на излучении $\text{CuK}\alpha$, на котором вследствие как большей глубины проникновения, так и вследствие большей интенсивности падающего излучения, рентгенограммы, как правило, более контрастны.

Качественный фазовый анализ показал, что наряду с диффузным максимумом от аморфной фазы и линиями псевдоволластонита на рентгенограммах образцов, механоактивированных в течение 10 минут, присутствуют отражения, принадлежащие фазе CaCO_3 со структурой ватерита (рис.3.4).

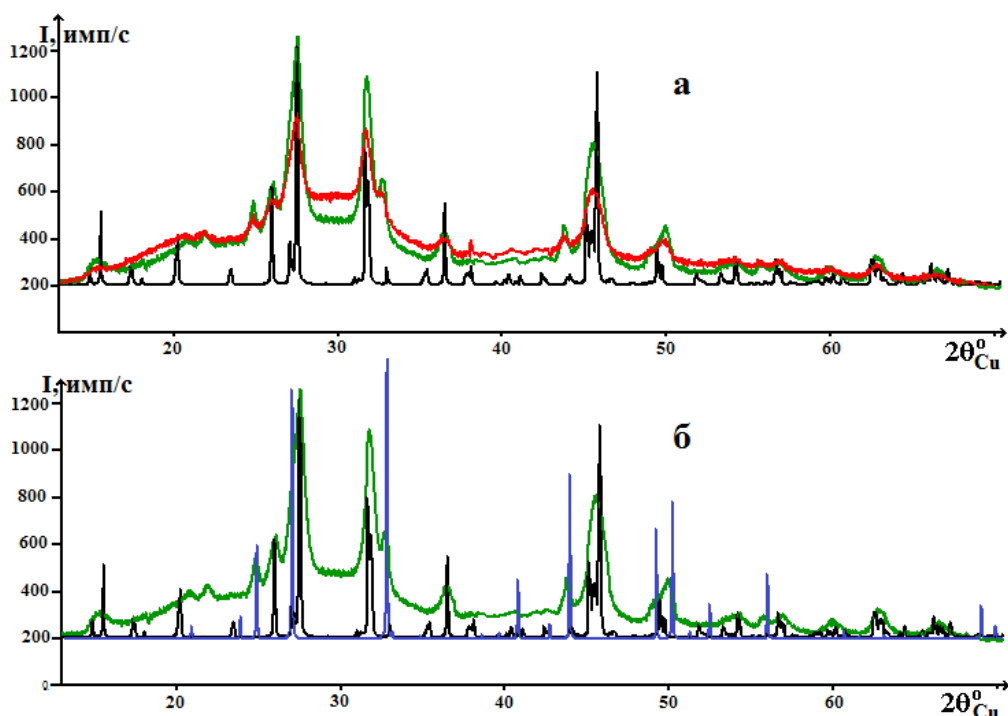


Рисунок 3.4 – а) Рентгенограммы механоактивированных образцов псевдоволластонита: 10 мин. на воздухе - — и 10 мин. в CO_2 - — и теоретическая рентгенограмма псевдоволластонита 1α - —; б) рентгенограмма псевдоволластонита после 10 мин. МА в CO_2 - — и теоретические рентгенограммы: псевдоволластонита 1α - — и ватерита - —

Ватерит – редкая модификация CaCO_3 , метастабильная при температуре ниже 400°C . В работе [104] при исследовании механоактивированных образцов диопсида $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, окерманита $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и энстатита $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ авторы наблюдали расщеплённую полосу карбонатного пика в ИК-спектрах, которая указывала, что в упомянутых минералах присутствуют искаженные группы CO_3^{2-} . Из фаз карбоната кальция искаженная карбонатная группа характерна только для ватерита: в его ИК-спектре карбонатная полоса раздвоена. Таким образом, появление кристаллического ватерита в механоактивированных образцах псевдоволластонита вполне вероятно.

Ватерит относится к ромбической сингонии, пространственная группа $\text{R}\bar{3}m$. Расположение атомов в элементарной ячейке ватерита показано на рис. 3.5. Карбонатные плоскости параллельны оси c в отличие от кальцита и аргонита, где они перпендикулярны оси c . В ватерите кальций находится в окружении восьми атомов кислорода, тогда как в кальците атомы Ca имеют шестикратную координацию, а в арагоните девятикратную [105].

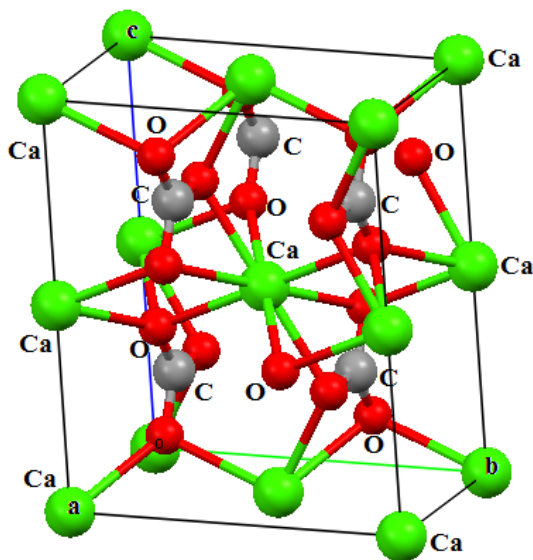


Рис. 3.5 – Элементарная ячейка ватерита

В табл. 3.4 приведены периоды (a , b , c), число формульных единиц на элементарную ячейку (Z), объем ячейки (V) и плотность (ρ) ватерита.

Таблица 3.4 - Кристаллографические характеристики ватерита

Полиморфная модификация	Ватерит (CaCO ₃)[105]
Сингония	орторомбическая
Пр.гр.сим.	Pbnm
a, Å	4.13
b, Å	7.15
c, Å	8.48
Z	4
V, Å ³	250.41
ρ, г/см ³	2.65

Дальнейшая обработка рентгенограмм с целью уточнения кристаллографических характеристик и количественного соотношения фаз в кристаллической составляющей порошков, механоактивированных в течение 10 минут, проводилась методом Ритвельда в программе «Метод Ритвельда» программного комплекса PDWin [74].

Результаты уточнения периодов элементарной ячейки и условные концентрации псевдоволластонита и ватерита в образцах, механоактивированных в течение 10 минут, приведены в таблице 3.5. При расчёте условных концентраций не учитывалась аморфная составляющая псевдоволластонита, то есть C (%) характеризует соотношение фаз CaSiO₃ и CaCO₃ только в кристаллической составляющей механоактивированного псевдоволластонита.

Таблица 3.5 – Уточненные значения периодов и углов элементарной ячейки кристаллических фаз образцов в исходном состоянии и после МА

	Исходный CaSiO ₃	CaCO ₃ [105]	МА 10 мин. в воздухе		МА10 мин. в CO ₂	
			CaSiO ₃	CaCO ₃	CaSiO ₃	CaCO ₃
a, Å	6.855(1)	4.13	6.853(2)	4.138(3)	6.852(1)	4.138(1)
b, Å	11.891(3)	7.15	11.900(3)	7.146(4)	11.892(2)	7.150(2)
c, Å	19.667(7)	8.48	19.667(7)	8.485(5)	19.656(3)	8.477(2)
α, °	90.25(2)		90.38(3)	-	90.07(2)	-
β, °	90.53(1)		90.19(2)	-	90.37(8)	-
γ, °	90.00(3)		89.85(2)	-	89.61(7)	-
C, %	100	100	31	69	21	79
R _{wp} , %	R _p = 7.15%		6.50		6.74	
R _p , %	R _b = 2.06%		5.28		5.14	

Из табл. 3.5 следует, что для механоактивированных в течение 10 минут на воздухе и в атмосфере CO_2 образцов периоды и углы элементарной ячейки кристаллической фазы в пределах погрешности совпадают со значениями для исходного псевдоволластонита. Содержание ватерита в образце, механоактивированном в атмосфере углекислого газа на 10% больше, чем в образце, механоактивированном на воздухе.

Графические результаты уточнения для механоактивированных в течение 10 минут образцов псевдоволластонита приведены на рис. 3.6.

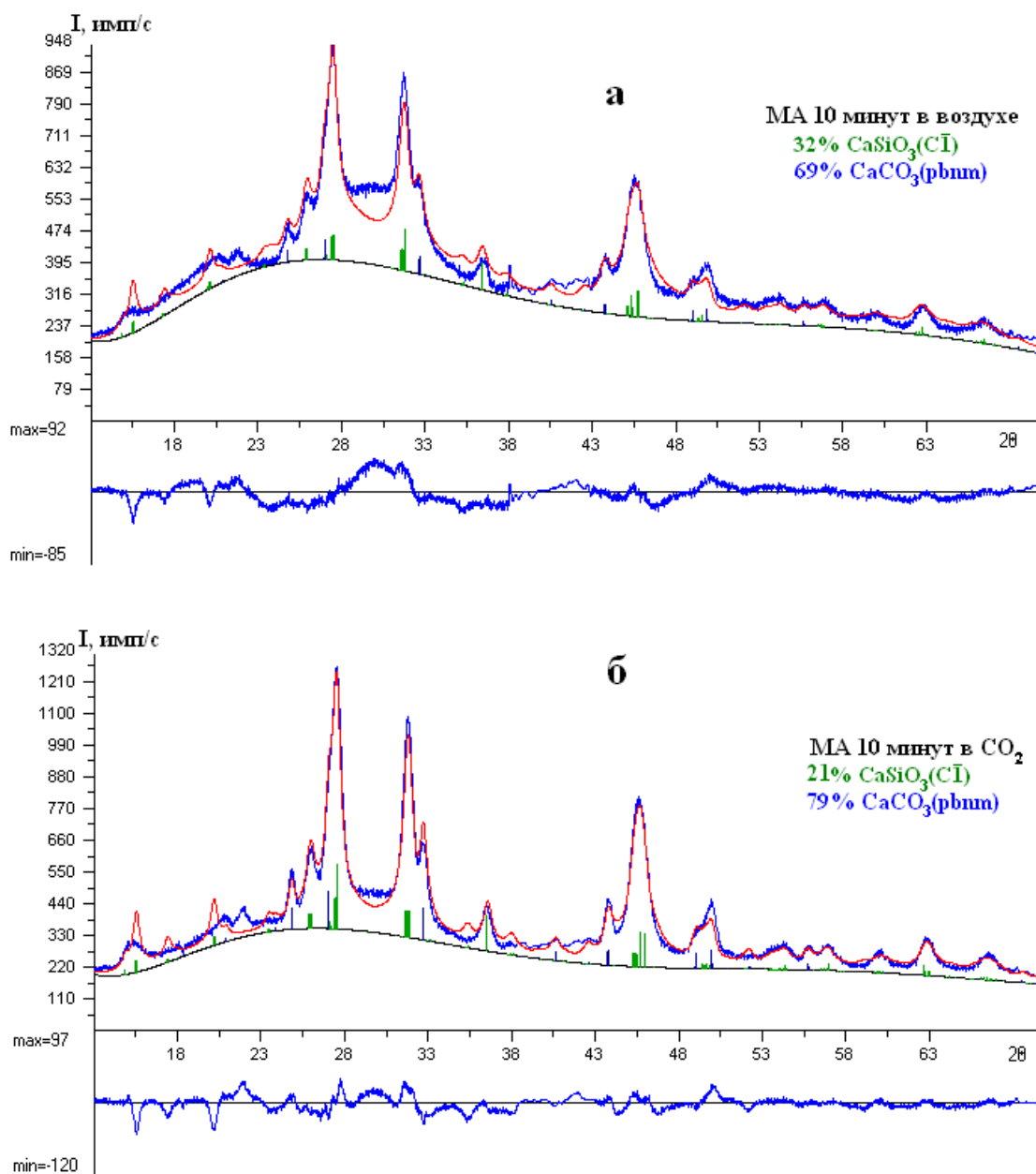


Рис. 3.6 – Дифрактограммы механоактивированных образцов CaSiO_3 - — и модели - — (вверху); разностная кривая - — (внизу): а) 10 мин. в воздухе; б) 10 мин. в CO_2

Таким образом, МА образцов псевдоволластонита в течение 10 минут приводит к появлению на рентгенограммах диффузного максимума от аморфной фазы наряду с отражениями, оставшимися от кристалликов псевдоволластонита, и образованию дополнительной фазы ватерита, которая наиболее явно выявляется при получении рентгенограмм на медном излучении.

3.3 Расчёт характеристик ближнего порядка механоактивированных образцов псевдоволластонита

Для расчета характеристик ближнего порядка: радиусов и размытий координационных сфер и координационных чисел использовались кривые рассеяния, полученные на излучении $\text{MoK}\alpha$. Излучение $\text{MoK}\alpha$ позволяет получить рентгенограмму во вдвое большей области обратного пространства, чем излучение $\text{CuK}\alpha$.

На рис. 3.7 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния механоактивированными и исходным образцами псевдоволластонита, нормированные на состав CaSiO_3 , в области до 10 \AA^{-1} .

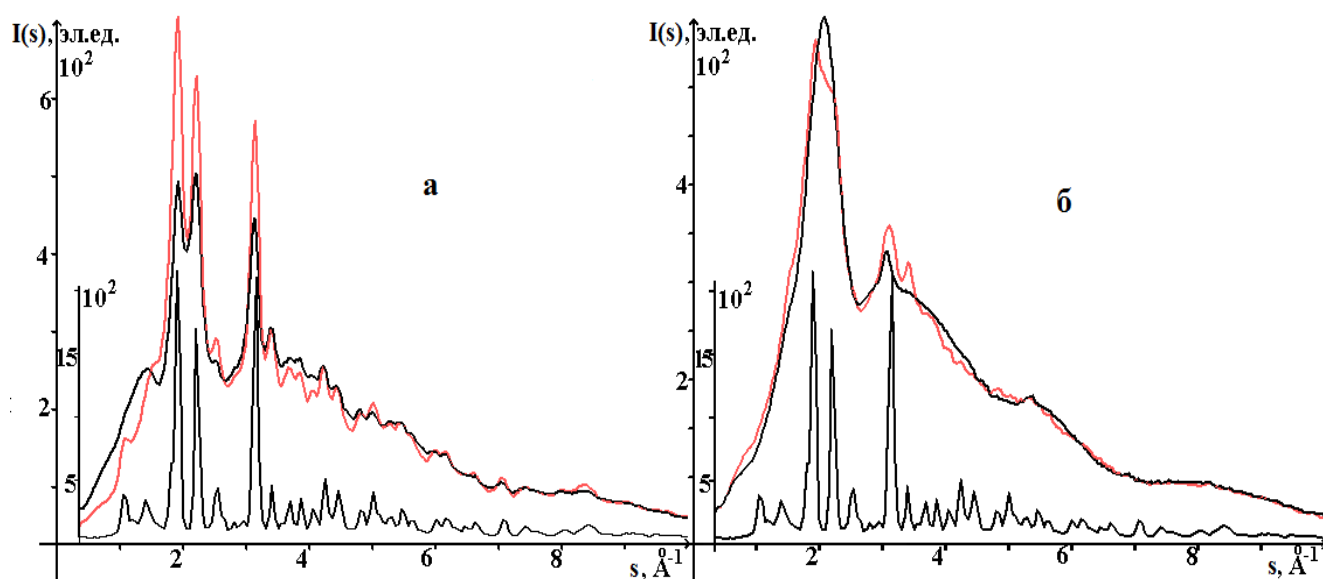


Рисунок 3.7 – Рентгенограммы кристаллического (в нижней части рисунка) и механоактивированных образцов псевдоволластонита: а) 10 мин. в CO_2 - \blacksquare ; 10 мин. в воздухе - \blacksquare ; б) 30 мин. в CO_2 - \blacksquare ; 30 мин. в воздухе - \blacksquare ; излучение $\text{MoK}\alpha$

Рассчитанные из $I(s)$, взятой до 16.85 \AA^{-1} , кривые распределения s -взвешенной интерференционной функции $H(s)$ (формула (51)) и кривые распределения парных функций $D(r)$ (формула(52)) для всех исследованных образцов приведены на рисунках 3.8 и 3.9 соответственно.

Расчёты кривых распределения парных функций проводилось для всех образцов, включая исходный кристаллический псевдоволластонит.

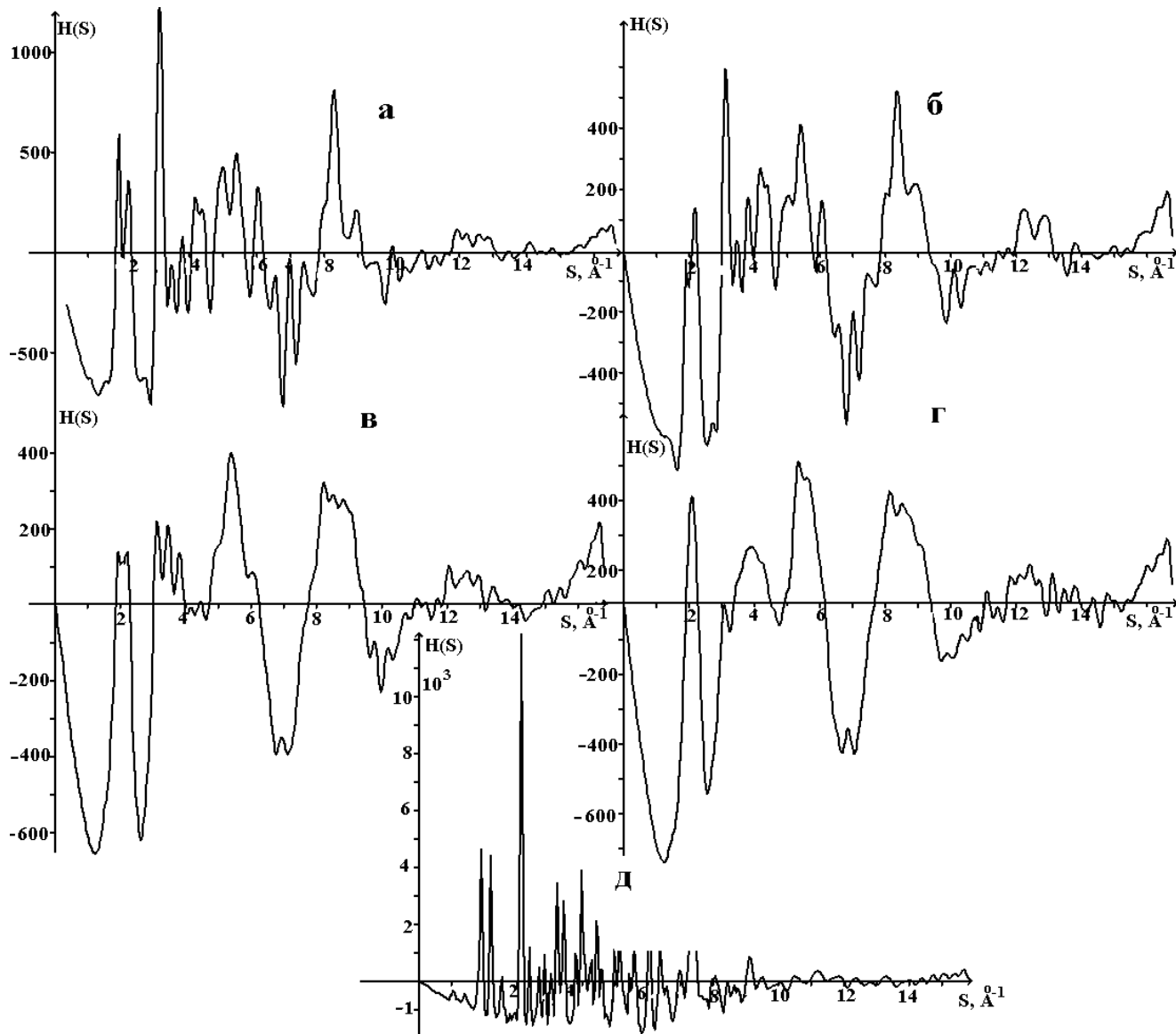


Рисунок 3.8 – s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$, рассчитанные из дифракционных картин, полученных на излучении $\text{MoK}\alpha$, для механоактивированных образцов псевдоволластонита: а) 10 мин. в CO_2 ; б) 10 мин. в воздухе; в) 30 мин. в CO_2 ; г) 30 мин. в воздухе; д) для кристаллического образца

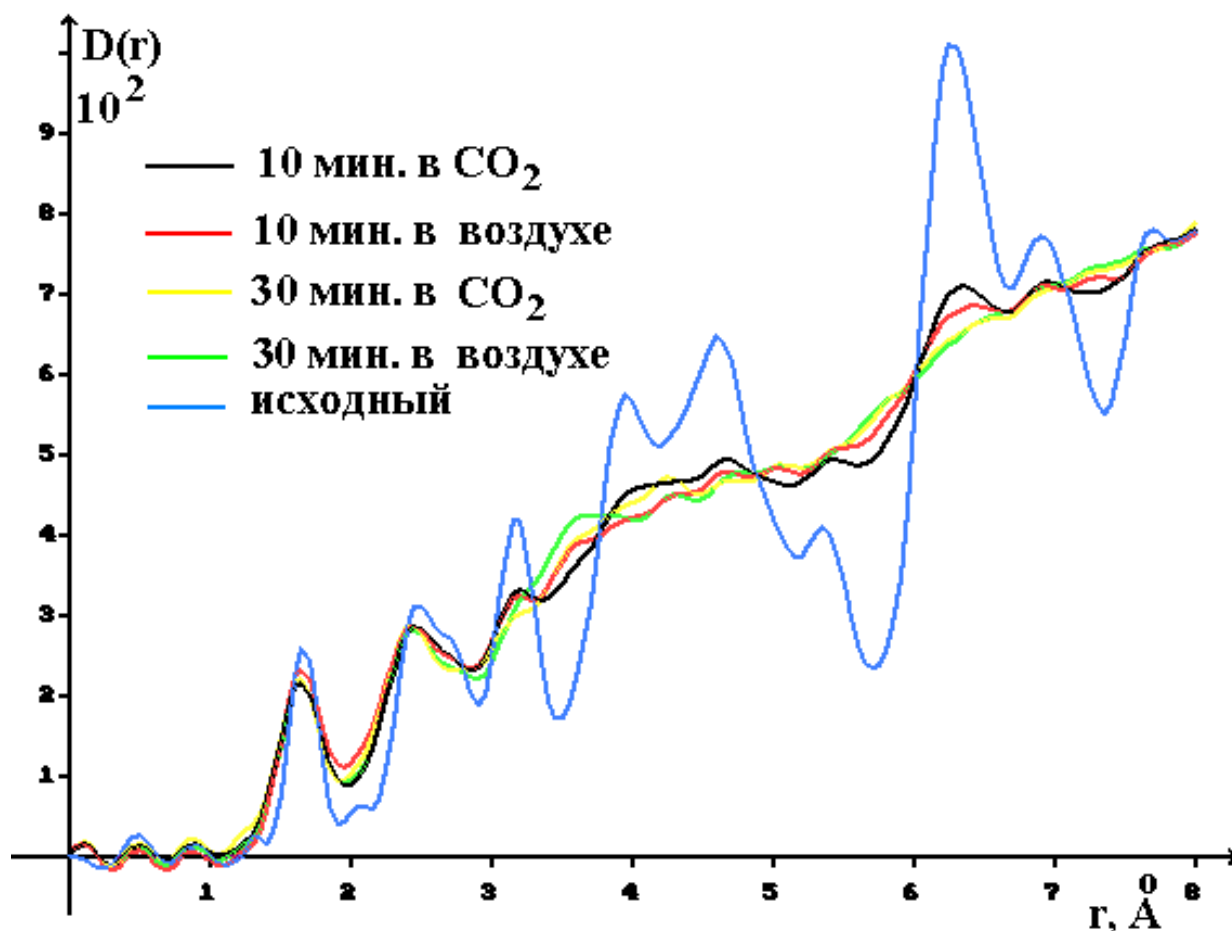


Рисунок 3.9 – Кривые распределения парных функций $D(r)$ для всех исследованных образцов псевдоволластонита

Анализ кривых $D(r)$ показывает, что положения первого максимума на всех пяти кривых распределения парных функций $D(r)$ одно и то же. На кривых $D(r)$ для механоактивированных образцов максимум, наблюдающийся в области расстояний $\sim 2.5 \text{ Å}$, сдвигается в область меньших значений r . По мере увеличения времени МА появляется и возрастает максимум в области расстояний $\sim 3.5 \text{ Å}$. Для кристаллического псевдоволластонита и псевдоволластонита, механоактивированного в CO_2 в течение 10 мин., положения остальных осцилляций на кривых $D(r)$ совпадают, различаются лишь их ширины и интенсивности. МА в воздухе в течение 10 и 30 мин. и в CO_2 в течение 30 мин. приводит к дальнейшему размытию и затуханию осцилляций на кривых $D(r)$ (рис. 3.9). При расчете парных функций было установлено, что по мере возрастания количества CO_2 в образцах уменьшается значение средней электронной плотности материала: для псевдоволластонита, механоактивированного в CO_2 в течение 10

минут $\rho_{эл}^{cp} = 0,82 \text{ эл}/\text{Å}^3$, а для псевдоволластонита, механоактивированного в течение 30 минут, значение $\rho_{эл}^{cp}$ снижается до $0,76 \text{ эл}/\text{Å}^3$.

В аморфных неоднородных материалах с большим количеством атомов разного сорта, находящихся в различных кристаллографических позициях, координационные сферы разных атомов могут иметь близкие радиусы. Кроме того, сами координационные сферы размыты. Вследствие этого, необходимо рассчитать значения радиусов координационных сфер и их размытий для кристаллов соответствующего состава и использовать их в качестве входных данных.

Атомы Ca в кристаллических фазах псевдоволластонита находятся в окружении восьми атомов кислорода, 6 из которых образуют искаженный октаэдр, а два являются мостиковыми атомами колец тетраэдров: один выше, другой ниже октаэдра (рис. 3.10).

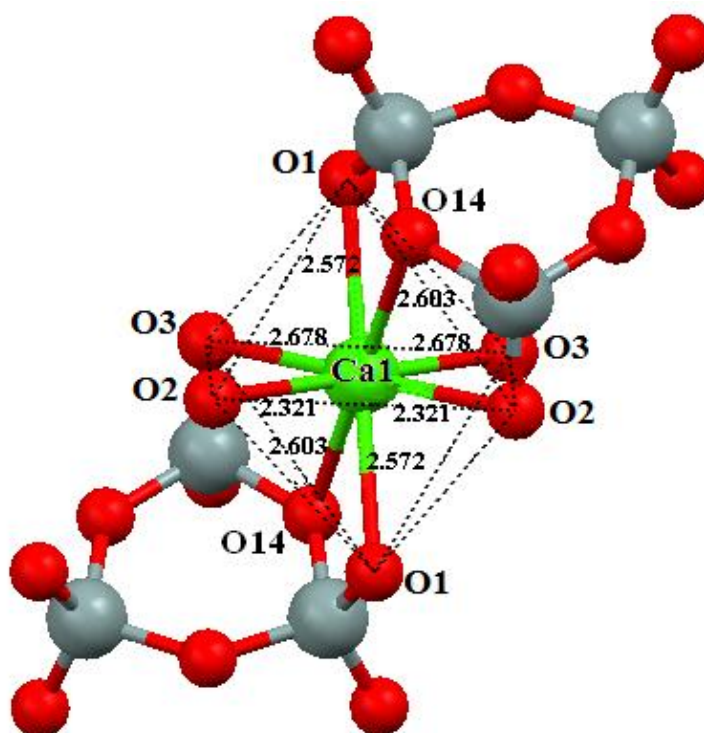


Рисунок 3.10 – Координация атома Ca1 в псевдоволластоните 1α и расстояния Ca-O

В табл. 3.6 приведены кратчайшие расстояния Ca-O, рассчитанные для всех трёх модификаций псевдоволластонита.

Таблица 3.6 – Расстояния Ca-O в трёх кристаллических модификациях псевдоволластонита

Псевдоволластонит 1α		Псевдоволластонит 2		Псевдоволластонит 3		Число ат. О
короткие связи						
Ca1-O2(×2)	2.3212	Ca1-O1(×2)	2.3110	Ca1-O2' O4	2.2823 2.2824	2
Ca2-O3 O1	2.2789 2.2793	Ca2-O2(×2)	2.2821	Ca2-O1(×2)	2.3076	
Ca3-O5 O9	2.2993 2.3077	Ca3-O3(×2)	2.3062			
Ca4-O4 O8	2.2711 2.2758	Ca4-O7(×2)	2.2819			
Ca5-O7 O6	2.3099 2.3191	Ca5-O8 O5	2.2799 2.2818			
Ca6-O12(×2)	2.3124					
Ca7-O11 O10	2.2960 2.3004					
Псевдоволластонит 1α		Псевдоволластонит 2α		Псевдоволластонит 3		
длинные связи						
Ca1-O1(×2) O3(×2) O14(×2)	2.5723 2.6782 2.6027	Ca1-O8(×2) O5(×2) O6(×2)	2.5748 2.6801 2.5997	Ca1-O1' O1 O2 O3 O4 O5	2.6211 2.6216 2.6192 2.5733 2.6089 2.5766	6
Ca2-O1 O2 O2' O3 O13 O15	2.6363 2.6371 2.5998 2.5930 2.5721 5.5966	Ca2-O3(×2) O7(×2) O4(×2)	2.5889 2.6575 2.5839	Ca2-O2(×2) O4(×2) O3(×2)	2.6605 2.5906 2.5975	
Ca3-O4 O6 O7 O8 O14 O16	2.5783 2.6401 2.6344 2.5658 2.5718 2.5618	Ca3-O2(×2) O7(×2) O9(×2)	2.6330 2.6126 2.6006			
Ca4-O5 O6 O7 O9 O15 O17	2.6747 2.6131 2.6165 2.6612 2.5916 2.5945	Ca4-O3(×2) O2(×2) O6(×2)	2.6493 2.5691 2.5622			
Ca5-O5 O4 O8 O9 O13 O18	2.6040 2.6629 2.6674 2.5889 2.6102 2.5946	Ca5-O1' O1 O4 O5 O8 O9	2.5975 2.6374 2.5783 2.5941 2.6290 2.5680			
Ca6-O10(×2) O11(×2) O16(×2)	2.6989 2.5919 2.6023					
Ca7-O10 O11 O12 O12 O17 O18	2.5994 2.6416 2.6166 2.6500 2.5853 2.5857					

Как следует из выполненного в главе 1 анализа кристаллических модификаций, в фазе 1α из 24 атомов, приходящихся на элементарную ячейку, базисными являются 7, в фазе 2α - 5 из 24 и в фазе 3 - 2 из 12. Нахождение атомов в неэквивалентных кристаллографических позициях проявляется в различной степени искажения кислородного окружения (табл.3.6).

В тетраэдрах SiO_4 диапазон длин связей 1.57-1.67Å (рис.3.11).

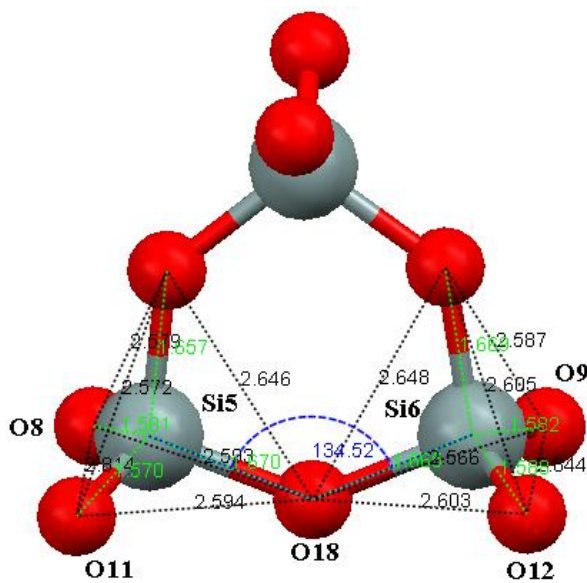


Рисунок 3.11 – Координация атомов кремния и угол связи Si-O-Si в псевдоволластоните 1α

Для всех кристаллических модификаций псевдоволластонита были рассчитаны средние значения радиусов координационных сфер r_{ij} , их разброс Δr_{ij} и среднее значение координационных чисел (табл. 3.7). В одну строку объединены сферы с близкими значениями радиусов.

В указанном в табл. 3.7 диапазоне расстояний (4.6 Å) основные различия сводятся к разбросу значений радиусов Δr_{ij} .

На первых шести координационных сферах находятся атомы только одного сорта: Si-O(1), Ca-O(1), Ca-O(2), O-O(1), O-O(2), Si-Si(1) соответственно (табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Радиусы координационных сфер и координационные числа для кристаллических модификаций

Псевдоволластонит 1 α				Псевдоволластонит 2				Псевдоволластонит 3			
Пары атомов	r_{ij} , Å	Δr_{ij}	N_{ij}	Пары атомов	r_{ij} , Å	Δr_{ij}	N_{ij}	Пары атомов	r_{ij} , Å	Δr_{ij}	N_{ij}
Si-O(1)	1.62	.06	4.0	Si-O(1)	1.62	.025	4.0	Si-O(1)	1.62	.019	4.0
Ca-O(1)	2.292	.03	2.0	Ca-O(1)	2.310	.014	2.07	Ca-O(1)	2.292	.008	2.0
Ca-O(2)	2.609	.06	6.0	Ca-O(2)	2.603	0.03	5.92	Ca-O(2)	2.611	.011	6.0
O-O(1)	2.598	.04	3.33	O-O(1)	2.597	.015	3.33	O-O(1)	2.597	.010	3.33
O-O(2)	3.086	.16	0.67	O-O(2)	3.077	.020	4.00	O-O(2)	3.081	.04	4.0
Si-Si(1)	3.069	.005	2.00	Si-Si(1)	3.065	.000	2.0	Si-Si(1)	3.067	.001	2.0
Si-Ca(1)	3.237	.05	4.0	Si-Ca(1)	3.229	.020	4.0	Si-Ca(1)	3.234	.007	4.0
Si-O(2)	3.29	.005	1.0	Si-O(2)	3.29	.000	1.0	Si-O(2)	3.297	.002	1.0
Si-Ca(2)	3.685	.03	2.0	Si-Ca(2)	3.687	.031	2.0	Si-Ca(2)	3.684	.019	2.0
Si-O(3)	3.550	.01	1.0	Si-O(3)	3.54	.000	1.0	Si-O(3)	3.550	.099	1.0
O-O(3)	3.781	.10	4.00	O-O(3)	3.77	.010	4.0	O-O(3)	3.775	.016	4.0
Ca-Ca(1)	3.957	.12	6.0	Ca-Ca(1)	3.950	.030	5.92	Ca-Ca(1)	3.954	.025	6.0
Si-O(3)	3.98	.20	10.0	Si-O(3)	3.97	.034	10.0	Si-O(3)	3.975	.027	10.0
Ca-O(3)	4.163	.05	4.0	Ca-O(3)	4.158	.015	4.00	Ca-O(3)	4.163	.082	4.0
Ca-O(4)	4.333	.05	1.33	Ca-O(4)	4.333	.021	1.33	Ca-O(4)	4.31	.010	1.33
O-O(4)	4.283	.07	3.33	O-O(4)	4.285	0.20	3.56	O-O(4)	4.294	.019	3.56
Si-Si(2)	4.40	.03	4.00	Si-Si(2)	4.462	.015	4.00	Si-Si(2)	4.464	.008	4.0
Si-O(5)	4.504	.20	8.0	Si-O(5)	4.499	.028	8.00	Si-O(5)	4.503	.039	8.0
Ca-O(5)	4.596	.11	12.7	Ca-O(5)	4.566	13.80	.026	Ca-O(5)	4.592	0.017	12.7

На второй кремне-кислородной сфере (Si-O(2)) кроме атомов кислорода находятся атомы Ca (Si-Ca(1)). При расчете координационных чисел из кривых $D(r)$ мы можем задать только один тип сферы. Поскольку вклад в суммарный максимум от пар Si-Ca превышает таковой от пар Si-O(2), то разумно тип сферы задать как Si-Ca.

Для сравнения рассчитанного из эксперимента значения координационного числа N_{Si-Ca} с данными для кристалла, необходимо координационное число N_{Si-O} в кристалле пересчитать на N'_{Si-Ca} :

$$N'_{Si-Ca} = N_{Si-O} \frac{Z_{Si} Z_O}{Z_{Si} Z_{Ca}}$$

и добавить полученное значение N'_{Si-Ca} к N_{Si-Ca} . Аналогично

пересчитываются координационные числа для последующих пар атомов с близкими межатомными расстояниями.

Результаты пересчета средневесовых значений радиусов и суммарных координационных чисел для псевдоволластонита 1 α приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8 – Радиусы координационных сфер r_{ij} , разброс значений радиусов Δr_{ij} координационные числа N_{ij} в кристалле псевдоволластонита 1 α . r'_{ij} , N'_{ij} – средневесовые значения радиусов и суммарные координационные числа

Пары атомов	r_{ij} , Å	Δr_{ij}	N_{ij}	№ сф.	Пары атомов	r'_{ij} , Å	N'_{ij}
Si-O	1.62	0.06	4.0	1	Si-O(1)	1.62	4.0
Ca-O	2.292	0.03	2.0	2	Ca-O(1)	2.29	2.0
Ca-O	2.609	0.06	6.0	3	Ca-O(2)	2.61	6.0
O-O	2.598	0.04	3.33	4	O-O(1)	2.84	7.33
O-O	2.84	0.02	3.33				
O-O	3.086	0.16	0.67				
Si-Si	3.069	0.005	2.00	5	Si-Si(1)	3.07	2.0
Ca-Si	3.237	0.05	4.0	6	Ca-Si(1)	3.26	4.40
Si-O	3.29	0.005	1.0				
Ca-Si	3.685	0.03	2.0	7	Ca-Si(2)	3.67	3.31
Si-O	3.55	0.01	1.0				
O-O	3.781	0.10	4.00				
Ca-Ca	3.957	0.12	6.0	8	Ca-Ca(1)	3.97	8.80
Si-O	3.98	0.20	10.0				
Ca-O	4.163	0.05	4.0	9	Ca-O(3)	4.26	6.66
Ca-O	4.333	0.05	1.33				
O-O	4.283	0.07	3.33				
Si-Si	4.40	0.03	4.00	10	Si-Si(2)	4.45	8.6
Si-O	4.504	0.20	8.0				
Ca-O	4.596	0.11	12.7	11	Ca-O(4)	4.60	12.7

В табл. 3.9 сравниваются результаты расчетов радиусов и размытий координационных сфер r_{ij} и координационных чисел N_{ij} из эксперимента для механоактивированных образцов с соответствующими данными для кристалла.

Таблица 3.9 – Значения радиусов координационных сфер и координационных чисел для размолотых образцов псевдоволластонита в сравнении с соответствующими данными для кристалла. Ошибка в определении радиусов $dr_{ij} = \pm 0.01 \text{ \AA}$, размытий - $d\sigma_{ij} = \pm 0.02 \text{ \AA}$

Тип сферы	Пересчет на сферы типа	МА в воздухе 10 мин.			МА в CO ₂ 10 мин.			МА в воздухе 30 мин.			МА в CO ₂ 30 мин.			Кристалл	
		$r_{ij}, \text{\AA}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{\AA}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{\AA}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{\AA}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{\AA}$	$N_{ij}, \text{ат.}$
Si-O	Si-O(1)	1.65	0.00	4.10±0.10	1.64	0.07	4.01±0.05	1.64	0.05	3.93±0.05	1.64	0.00	3.96±0.05	1.62	4.00
Ca-O	Ca-O(1)	2.27	0.24	1.99±0.09	2.32	0.30	2.03±0.09	2.31	0.25	1.98±0.09	2.31	0.20	2.00±0.05	2.29	2.00
Ca-O	Ca-O(2)	2.48	0.31	5.75±0.07	2.49	0.30	5.40±0.10	2.48	0.28	5.30±0.09	2.48	0.30	5.20±0.20	2.61	6.00
O-O	O-O(1)	2.80	0.33	6.80±0.50	2.81	0.37	6.20±0.50	2.81	0.31	6.40±0.50	2.81	0.36	6.00±0.60	2.84	7.33
Si-Si	Si-Si(1)	3.08	0.15	2.00±0.07	3.09	0.15	1.96±0.08	3.11	0.25	1.99±0.10	3.09	0.15	2.00±0.08	3.07	2.00
Si-Ca	Si-Ca(1)	3.24	0.29	4.55±0.05	3.22	0.28	4.33±0.08	3.22	0.26	4.22±0.12	3.22	0.31	4.35±0.20	3.26	4.40
Si-O															
Si-Ca	Si-Ca(2)														
Si-O		3.56	0.18	3.29±0.09	3.55	0.21	3.19±0.01	3.55	0.20	3.87±0.12	3.55	0.20	3.50±0.05	3.67	3.31
O-O															
Ca-Ca	Ca-Ca(1)	3.86	0.24	8.81±0.08	3.85	0.24	8.60±0.08	3.85	0.25	8.70±0.10	3.85	0.26	8.70±0.10	3.97	8.80
Si-O															
Ca-O	Ca-O(3)														
Ca-O		4.12	0.18	6.31±0.14	4.09	0.17	6.67±0.14	4.09	0.23	6.32±0.40	4.09	0.18	6.65±0.20	4.26	6.66
O-O															
Si-Si	Si-Si(2)	4.36	0.15	8.82±0.30	4.35	0.15	8.90±0.70	4.36	0.14	8.70±0.40	4.36	0.14	8.80±0.30	4.45	8.60
Si-O															
Ca-O	Ca-O(4)	4.44	0.38	12.58±0.3	4.42	0.37	12.50±1.4	4.39	0.36	12.5±0.50	4.40	0.35	12.50±0.5	4.60	12.70

В кремнекислородных тетраэдрах связи Si-O жесткие, и размытие кремнекислородной координационной сферы Si-O(1) в размолотых образцах минимально. Координационное число также сохраняется (табл. 3.9).

В механоактивированных образцах в координационных многогранниках кальция (рис. 3.10) кратчайшие расстояния Ca-O(1) и число атомов на них (2) сохраняются (табл. 3.9), а среднее значение более длинных расстояний Ca-O(2) сокращается с 2.61 для кристалла до 2.48 Å в аморфной фазе, и число кислородных соседей на данном расстоянии уменьшается. Различие в характеристиках ближнего порядка для образцов псевдоволластонита, механоактивированных в атмосфере CO₂ и в воздухе в основном наблюдается на сфере Ca-O(2) ($r = 2.48\text{Å}$). В образцах, механоактивированных в течение 10 мин., уменьшение числа кислородных соседей на данной сфере выше при МА в CO₂. В образцах, механоактивированных в течение 30 мин. на воздухе, координационное число Ca-O(2) уменьшается почти до 5. Увеличение времени МА в CO₂ с 10 до 30 мин. не приводит к дальнейшему уменьшению числа кислородных атомов в кальций-кислородном полиэдре (табл. 3.9).

Как следствие, уменьшаются радиус координационной сферы и координационное число для сферы O-O(1). Это означает, что в процессе МА часть более длинных кальций - кислородных связей разрывается.

Расстояния Si-Si(1) (рис. 3.12 а) и число атомов кремния на сфере Si-Si(1) сохраняются (табл. 3.9), т.е. сохраняются кольца из трёх тетраэдров.

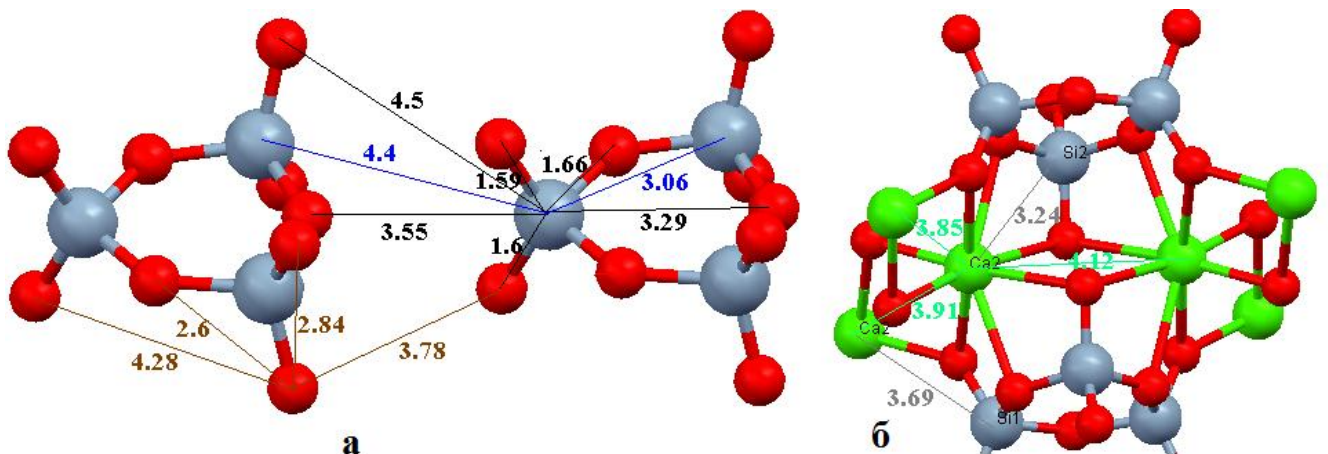


Рисунок 3.12 – Радиусы координационных сфер: — Si-O;
— Si-Si; — O-O; — Ca-Ca; — Si-Ca

Радиусы координационных сфер $r_{\text{Si-Ca}(1)}$ и координационные числа $N_{\text{Si-Ca}(1)}$ для образцов, механоактивированных в течение 10 и 30 мин. на воздухе и в атмосфере CO_2 , совпадают в пределах погрешности с данными для кристалла (табл. 3.9).

Радиусы координационных сфер $r_{\text{Si-Ca}(2)}$ для образцов, механоактивированных в течение 10 и 30 мин. на воздухе и в CO_2 , равны в пределах погрешности между собой, но их средние значения ниже, чем $r_{\text{Ca-Si}(2)}$ для кристаллического образца. Координационные числа $N_{\text{Si-Ca}(2)}$ для образцов, механоактивированных течение 10 мин. на воздухе и в CO_2 , совпадают в пределах погрешности с $N_{\text{Ca-Si}}$ для кристалла. После МА в течение 30 мин. значения $N_{\text{Si-Ca}(2)}$ несколько завышены: в CO_2 на 5%, на воздухе на 13% (табл. 3.9). Следует отметить, что атомы кальция вокруг кремния в кристаллическом псевдоволластоните образуют 2 координационные сферы с различными радиусами: $r_{\text{Si-Ca}(1)} = 3.24\text{\AA}$ – 4 атома и $r_{\text{Si-Ca}(2)} = 3.68\text{\AA}$ – 2 атома (рис. 3.12 б, табл. 3.9). Кроме того, вклад в координационное число сфер Si-Ca(1)-(2) вносят пары Si-O, а в координационное число сфер Si-Ca(2) вносят вклад еще и пары O-O.

Радиусы координационных сфер $r_{\text{Ca-Ca}(1)}$ в образцах, механоактивированных в течение 10 и 30 мин. в CO_2 и на воздухе, равны между собой, но их среднее значение ниже, чем $r_{\text{Ca-Ca}(1)}$ для кристаллического псевдоволластонита. Координационные числа $N_{\text{Ca-Ca}(1)}$ для механоактивированных образцов совпадают с таковым для кристалла (табл. 3.9).

Радиусы координационных сфер $r_{\text{Ca-O}(3)}$ для образцов, механоактивированных в течение 10 и 30 мин. в CO_2 и на воздухе, ниже чем радиусы координационных сфер $r_{\text{Ca-O}(3)}$ кристаллического псевдоволластонита. Координационные числа $N_{\text{Ca-O}(3)}$, для механоактивированных в течение 10 и 30 мин. в CO_2 и 30 мин. на воздухе образцов псевдоволластонита совпадают в пределах погрешности с кристаллом. При этом наблюдается уменьшение координационного числа $N_{\text{Ca-O}(3)}$ на 5%, для механоактивированного в течение 10 минут на воздухе образца псевдоволластонита (табл. 3.9).

Таким образом, процесс механоактивации псевдоволластонита путем размола в атмосфере углекислого газа протекает медленнее, чем в атмосфере воздуха (рис. 3.7). В процессе МА происходит уменьшение числа кислородных соседей у атомов кальция. Как следствие, расстояния Ca-O, Ca-Ca и O-O в механоактивированных образцах занижены по сравнению с соответствующими средними значениями для кристалла.

3.4 Построение моделей структуры аморфной фазы псевдоволластонита

Рентгеновский эксперимент дает одномерную информацию о структуре аморфных материалов: радиусы и размытия координационных сфер и координационные числа. Конкретное расположение атомов в пространстве можно установить только в результате построения компьютерных моделей.

Для выяснения особенностей атомной структуры псевдоволластонита, «аморфизированного» механоактивацией в течение 30 минут на воздухе, был проведен теоретический расчет картин рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов, состоящих из различного числа элементарных ячеек псевдоволластонита 1α .

Методика расчёта распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов описана в главе 2.

На рис. 3.13 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ и зависимости интерференционных функций $H(s)$ от длины дифракционного вектора для псевдоволластонита, механоактивированного в течение 30 минут на воздухе, в сравнении теоретическими кривыми, рассчитанными для модели, состоящей из совокупности разориентированных кластеров атомов, имеющих размер одной элементарной ячейки псевдоволластонита 1α (кластеры из 120 атомов: 24 Ca, 24 и 72 O).

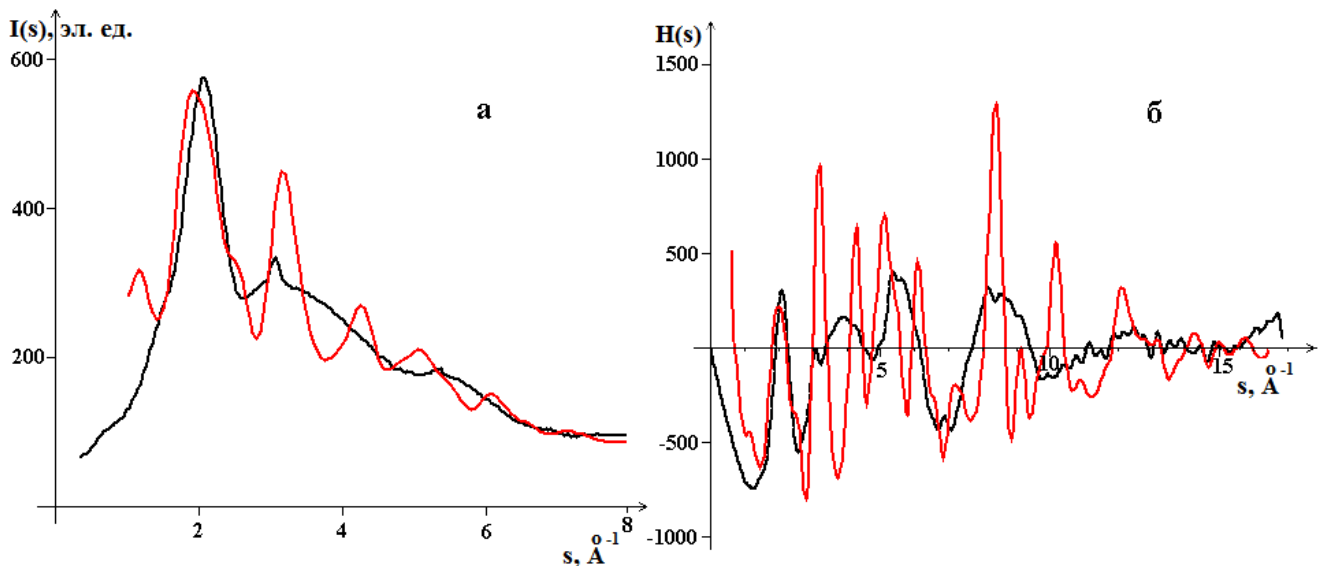


Рисунок 3.13 – а) Кривые распределение интенсивности рассеяния: экспериментальная - — и – рассчитанная для кластера, состоящего из одной элементарной ячейки псевдоволластонита 1α - —; б) соответствующие s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$

На экспериментальной и теоретически рассчитанной для кластера из одной элементарной ячейки кривых распределения $I(s)$ и $H(s)$ первый максимум совпадает по высоте и ширине, но на экспериментальной кривой он смещен в сторону больших значений s . В области $s > 2.7 \text{\AA}^{-1}$ рассчитанная кривая осциллирует около размытой экспериментальной. Следовательно, порядок в расположении атомов в механоактивированном псевдоволластоните нарушается уже в пределах области, соответствующей одной элементарной ячейке.

«Избыточный» порядок в расположении атомов кластера можно уменьшить путем разупорядочения кластера методом молекулярной динамики.

Рассматривались кластеры из 1-й, 4-х, 8-ми элементарных ячеек. При проведении молекулярно-динамического эксперимента (МДЭ) было использовано два типа парных потенциалов.

В первом случае для описания межатомных взаимодействий был выбран потенциал в форме Борна-Майера-Хиггинса (формула (57)), коэффициенты в котором для атомов, входящих в состав псевдоволластонита, были взяты из работ [47,71] (табл.3.10).

Таблица 3.10 - Параметры короткодействующего потенциала и заряды для атомов [47,71]

Ион-ион	A, эВ	ρ , Å	C, эВ·Å	q_i	q_j
Ca-O	1996.35	0.3189	26.57	+2	-2
Si-O	998.98	0.3455	0.07	+4	-2
O-O	22764.3	0.1490	22.88	-2	-2

При описании взаимодействия ионов Ca и Si друг с другом учитывалась только кулоновская часть потенциала.

На рис. 3.14 приведены соответствующие зависимости $I(s)$ и $H(s)$ для образца псевдоволластонита, механоактивированного в течение 30 минут на воздухе, в сравнении с теоретическими кривыми для кластеров атомов, состоящих из одной и четырех элементарных ячеек псевдоволластонита 1α , после 25000 шагов МДЭ.

Было установлено, что наилучшее качественное соответствие экспериментальной и теоретически рассчитанной кривых распределения интенсивности $I(s)$ наблюдается для кластера, состоящего из 4-х элементарных ячеек: профильный фактор недоверности R_p составил 6.6 % (1 элементарная ячейка – $R_p = 7.5$ %; 8 элементарных ячеек – $R_p = 8.4$ %)

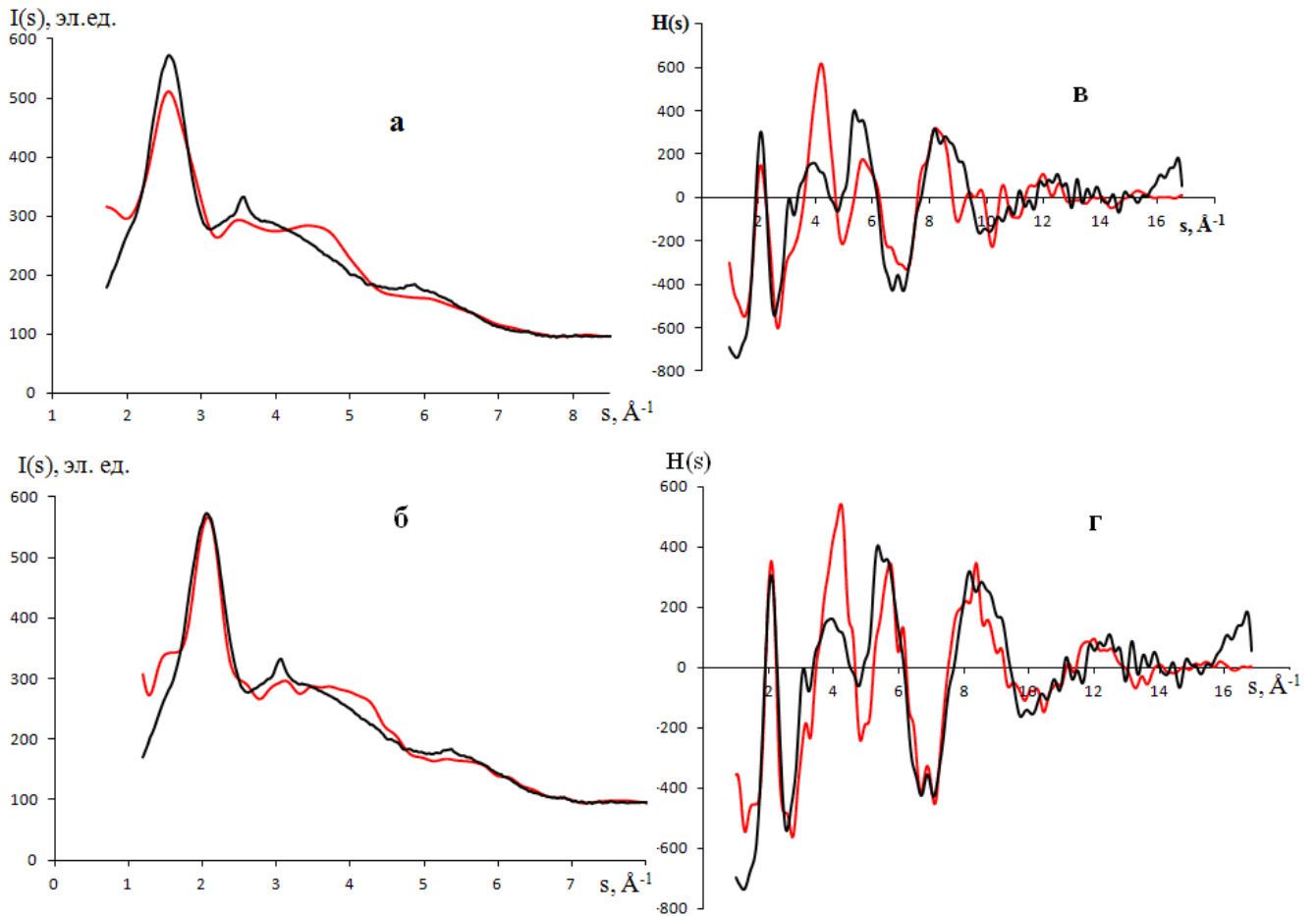


Рисунок 3.14 – Распределение интенсивности рассеяния: — - экспериментальное и — - рассчитанное для кластера после 25000 шагов МДЭ: а) одна элементарная ячейка, $R_p = 7.5\%$; б) четыре элементарные ячейки, $R_p = 6.6\%$; соответствующие зависимости $H(s)$: а) одна элементарная ячейка; б) четыре элементарные ячейки

Из сравнения рис. 3.14 и 3.13 видно, что разупорядочение структуры кластера, состоящего из четырёх элементарных ячеек (2а; 2б; 1с) псевдоволластонита, приближает теоретически рассчитанные кривые интенсивности рассеяния и s -взвешенной интерференционной функции $H(s)$ к соответствующим кривым, полученным в ходе рентгеновского эксперимента. Тем не менее, максимумы на указанных кривых $H(s)$ в области 4 \AA^{-1} не совпадают по высоте.

Кривые $W(r)$, рассчитанные для модели из четырёх элементарных ячеек и эксперимента качественно подобны, но имеет место различие в высоте пиков (рис. 3.15).

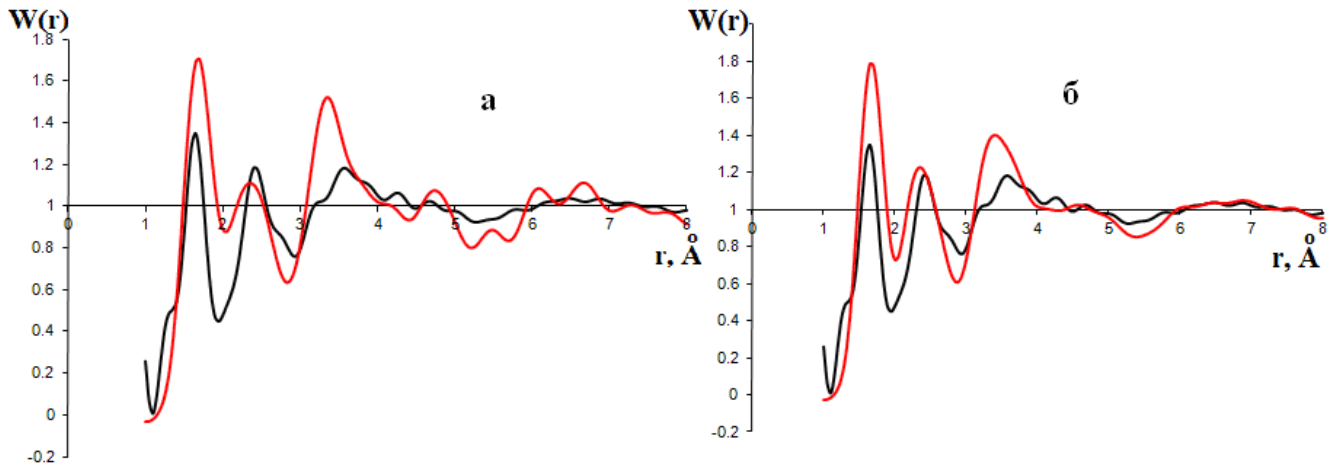


Рисунок 3.15 – Функции радиального распределения атомов $W(r)$ для образца, механоактивированного в течение 30 минут на воздухе - **—**, и для кластера после 25000 шагов МДЭ - **—**: а) одна элементарная ячейка; б) четыре элементарных ячейки

Потенциальная энергия кластера перестает заметно изменяться после 5000 шагов молекулярно-динамического эксперимента (рис. 3.16).

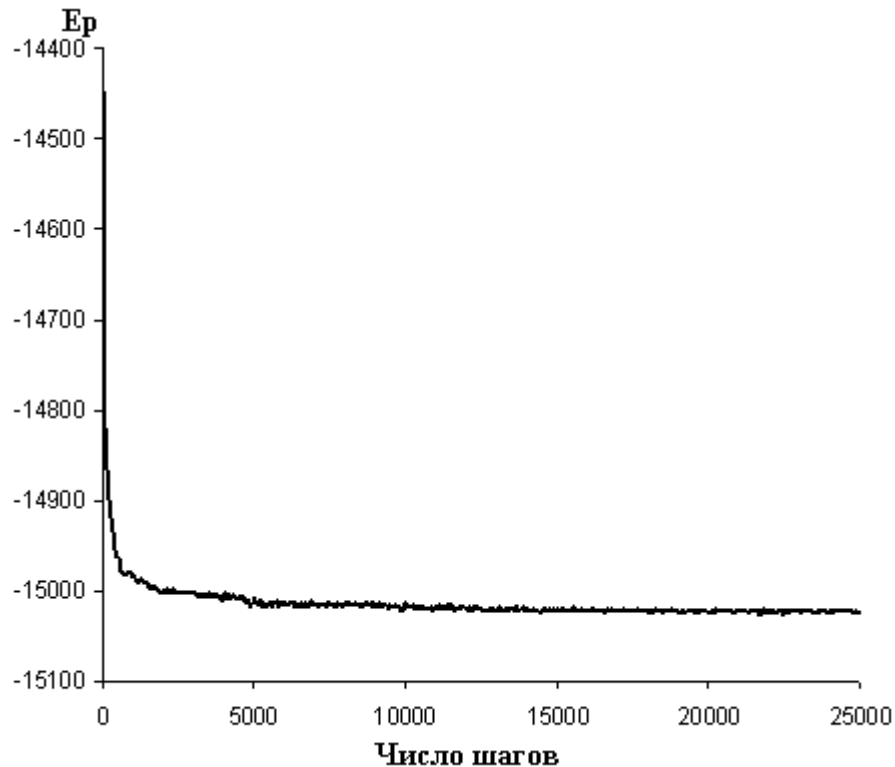


Рисунок 3.16 – График зависимости потенциальной энергии от времени

На рис. 3.17 показаны связи Si-O в кластере, состоящем из 4-х элементарных ячеек (480 атомов) до и после МДЭ.

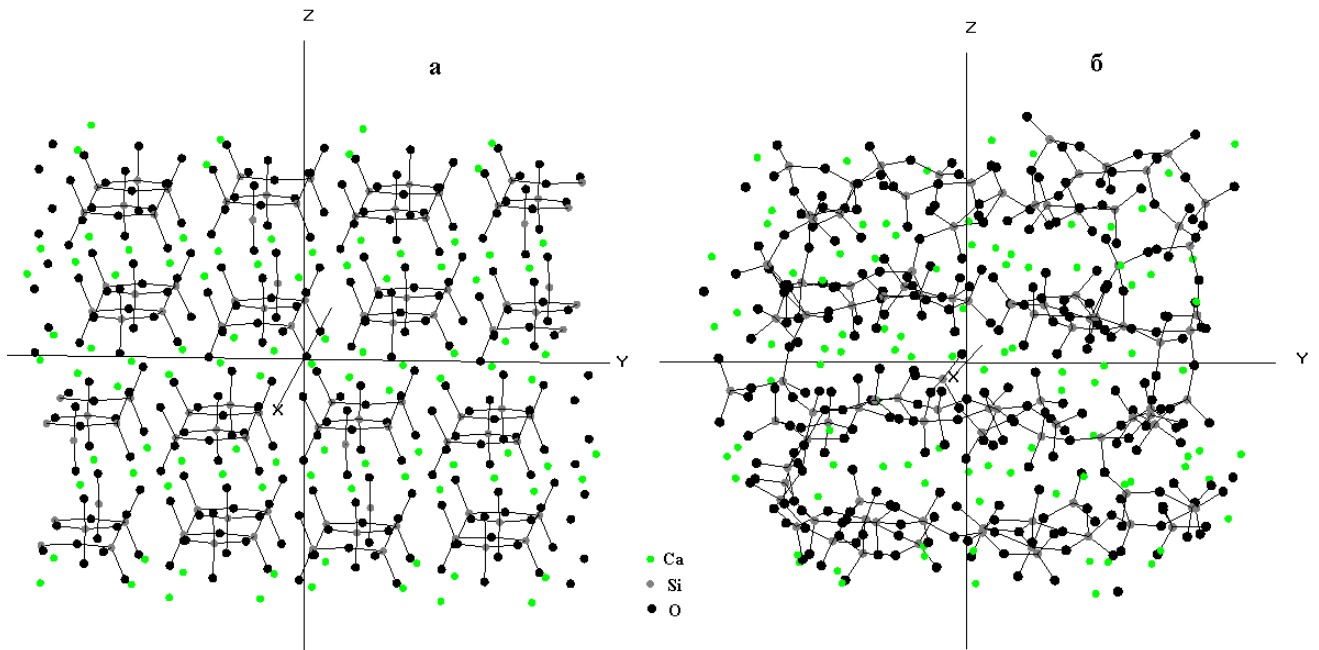


Рисунок 3.17 – Кластер, состоящий из 4-х элементарных ячеек псевдоволластонита 1 α : а) исходный б) после 25000 шагов МДЭ

В исходном кластере кремнекислородные тетраэдры соединены вершинами в кольца из трех тетраэдров (рис. 3.17а, 3.18а). После МДЭ наблюдаются разупорядочение в кремне-кислородной матрице (рис. 3.17 б, 3.18 б).

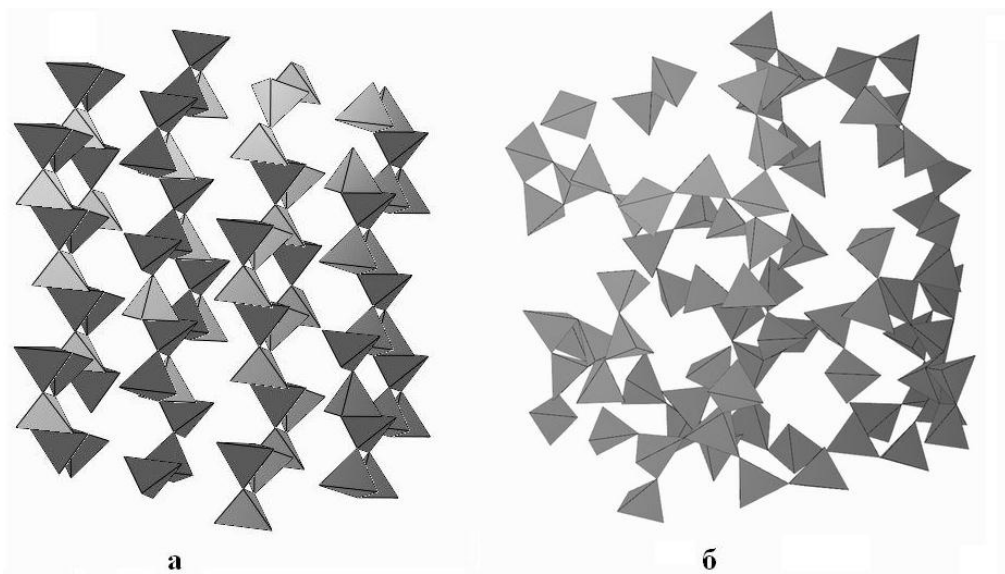


Рисунок 3.18 – Структура силикатной матрицы: а) в исходном кластере; б) после 25000 шагов МДЭ

В табл. 3.11 приведены характеристики расположения тетраэдров в кластере после МДЭ эксперимента, рассчитанные по методике [106].

Таблица 3.11 – Результаты поиска кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ в кластере после 25000 шагов МДЭ, Q^n – кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, где n – число мостиковых атомов кислорода; порядок компоненты связности – число тетраэдров, объединенных в непрерывную сетку

	исходный кластер	после 25000 шагов МДЭ (модель 1)
Количество, найденных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$	80	80
Q^0	4	6
Q^1	16	23
Q^2	60	30
Q^3	0	17
Q^4	0	4
Отклонение расстояний ϵ , Å	0.4	0.6
Среднее количество соседей по вершинам	1.7	1.19
Порядок наибольшей компоненты связности	3	23
Порядок компоненты связности в кластере [Количество тетраэдров]	3[20], 2[8], 1[4]	23[1], 8[2], 7[3], 5[1], 3[1], 2[3], 1[6]

В табл. 3.11 значение Q^0 – число одиночных тетраэдров, не имеющих соседей, Q^1 – число двух связанных между собой тетраэдров, Q^2 – цепочка из 3-х тетраэдров и так далее. Соединение тетраэдров между собой осуществляется через вершины. В качестве критерия поиска задавалась длина ребра (O-O) идеального тетраэдра, которая составила ~ 2.66 Å, с отклонением от заданного расстояния ϵ . В исходном кластере часть тетраэдров, расположенных на границе кластера, не связана с тетраэдрами, образующими кольцо.

Анализ данных табл. 3.11 и рис 3.18 показал, что в ходе МДЭ кольца из трех тетраэдров разрушались, около 30% тетраэдров оказались соединенными в непрерывную цепочку. В полученной конфигурации присутствовали цепочки, состоящие из 2 - 8 тетраэдров (рис. 3.19). На рис. 3.19 цветовая окраска фрагментов кластера была произведена с учётом удаленности от центра кластера.

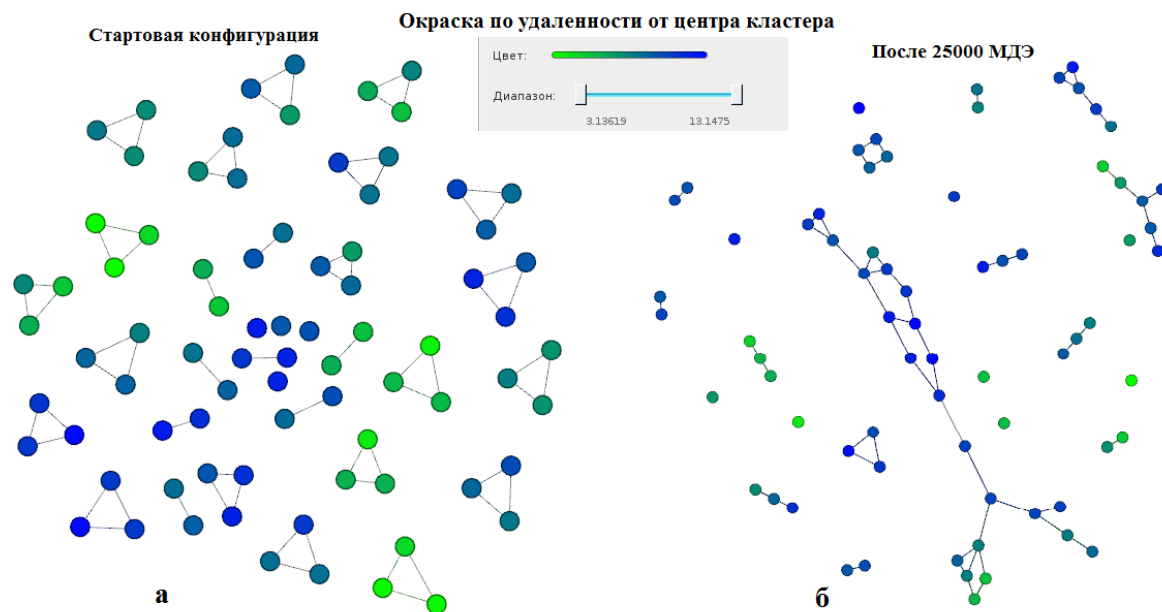


Рисунок 3.19 – Расположение SiO_4 тетраэдров в стартовой конфигурации и после 25000 шагов МДЭ. Каждая точка – это SiO_4 тетраэдр. Зелёным обозначены тетраэдры, расположенные ближе к центру кластера, синим – дальше

На рис. 3.20 цветовая окраска фрагментов кластера была произведена с учётом индекса тетраэдричности, характеризующего степень отклонения ближайшего окружения атома Si от идеального. Тетраэдричность рассчитывалась по формуле [107]:

$$T = \sum_{i \neq j} (l_i - l_j)^2 / 15l_0^2, \quad (58)$$

где l_i и l_j есть реальные длины ребер тетраэдра, а l_0 – средняя длина его ребер. Если тетраэдр близок по форме к правильному тетраэдру, то разность длин его ребер будет мала (для совершенной тетраэдрической конфигурации будет точно равно нулю), т. е. малые значения меры T означают, что данный тетраэдр по форме близок к правильному тетраэдру [107].

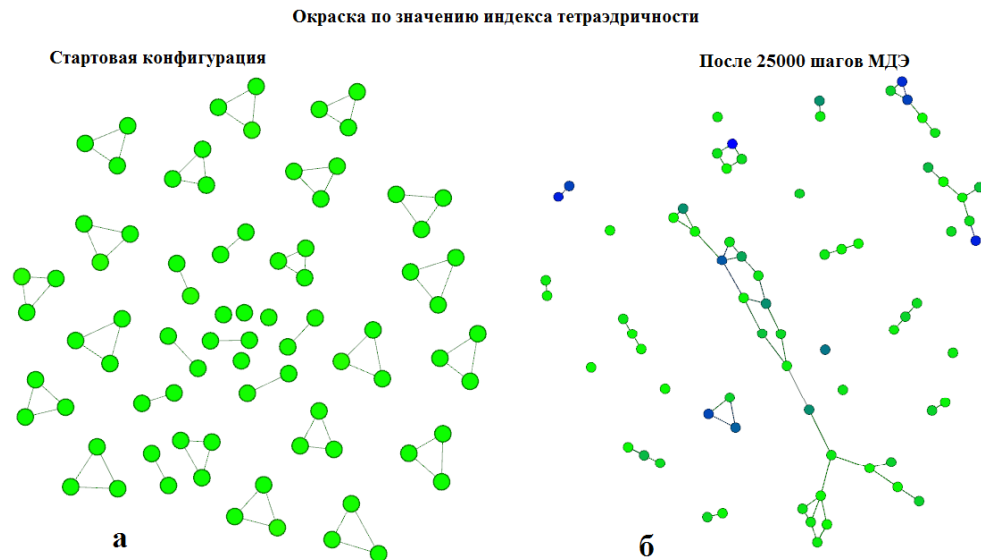


Рисунок 3.20 – Тетраэдричность кластера: а) стартовая конфигурации; б) конфигурация после 25000 МДЭ. Каждая вершина SiO_4 тетраэдр. Зеленым обозначены тетраэдры с нулевым индексом тетраэдричности, синим – деформированные тетраэдры (значение индекса $T = 0.064$)

Кремнекислородные тетраэдры в кластере, разупорядоченные в процессе МДЭ, обладали низким значением интегрального индекса тетраэдричности, т.е. форма тетраэдра остается близка к идеальной. Поскольку в результате компьютерного моделирования фиксируются мгновенные конфигурации системы и, принимая во внимание тепловые колебания атомов и обусловленные ими деформации ковалентных связей, рассчитанные отклонения от правильных тетраэдров можно считать пренебрежимо малыми.

Однако кольца из трёх тетраэдров разрушаются и, как следствие, нарушается регулярность в расположении атомов Са (рис. 3.17).

Во втором случае при МДЭ использовались параметры потенциала, взятые из работы [55] и приведенные в табл. 3.12. Парные потенциалы в этом случае брались в виде формулы (7).

Таблица 3.12 – Параметры короткодействующего потенциала и заряды для некоторых пар ионов в потенциале [55]

Ион-ион	A , эВ	ρ , Å	q_i	q_j
Ca-O	3283.0	0.29	+2	-2
Si-O	1848.0	0.29	+4	-2
O-O	1500.	0.29	-2	-2
Si-Si	2055.4	0.29	+4	+4

При использовании второй группы параметров, приведенных в работе [55], были получены следующие результаты: кривые распределения интенсивности рассеяния и s-взвешенные интерференционные функции $H(s)$, рассчитанные для моделей, состоящих из 4-х элементарных ячеек, качественно подобны соответствующим экспериментальным кривым (рис. 3.21). Основное различие состоит в том, что первый максимум на кривых $I(s)$ и $H(s)$, рассчитанных для моделей, ниже и шире, а максимум в области $s \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$ заметно интенсивнее, чем на экспериментальных кривых.

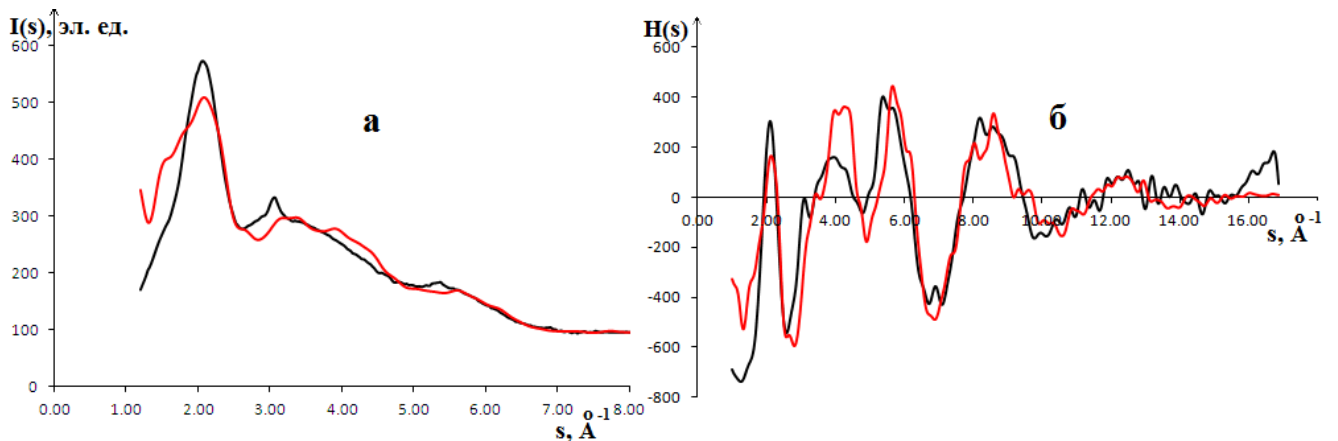


Рисунок 3.21– а) Распределение интенсивности рассеяния: — экспериментальная кривая, — расчет для модели. Профильный фактор недоверности составил $R_p = 7.6\%$; б) Зависимости $H(s)$: — экспериментальная кривая, — рассчитанная для модели

Кривая $W(r)$ (рис. 3.22), рассчитанная для модели, по высоте пиков, как и ранее (рис. 3.15), отличается от экспериментальной.

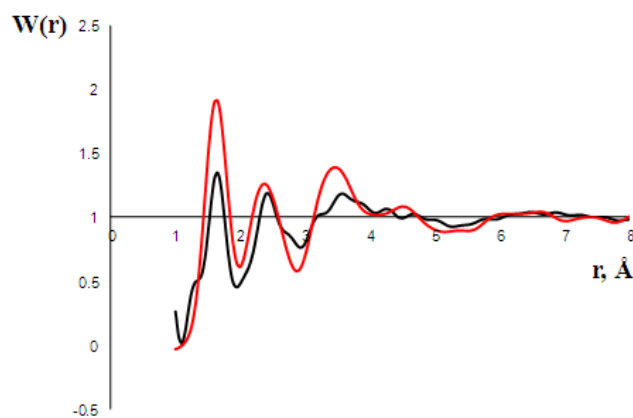


Рисунок 3.22 – Функции радиального распределения атомов $W(r)$: эксперимент для образца, механоактивированного в течение 30 минут на воздухе, —; расчет для кластера, полученного при втором варианте потенциала, после 25000 шагов МДЭ —

После МДЭ наблюдаются разупорядочение в кремне-кислородной матрице (рис. 3.23).

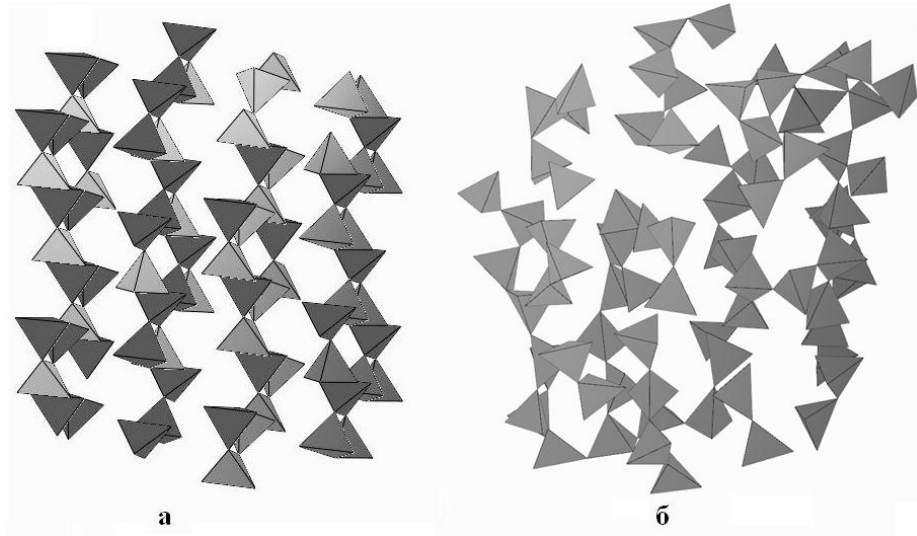


Рисунок 3.23 – Структура силикатной матрицы: а) в исходном кластере б) после 25000 шагов МДЭ с использованием 2-й группы параметров

В табл. 3.13 приведены характеристики расположения тетраэдров в кластере после МДЭ эксперимента, рассчитанные по методике [106].

Таблица 3.13 – Результаты поиска кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ в кластере после 25000 шагов МДЭ, Q^n – кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, где n – число мостиковых атомов кислорода; порядок компоненты связности – число тетраэдров, объединенных в непрерывную сетку

	исходный кластер	после 25000 шагов МДЭ (модель 2)
Количество, найденных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$	80	80
Q^0	4	2
Q^1	16	32
Q^2	60	31
Q^3	0	14
Q^4	0	1
Отклонение расстояний ϵ , Å	0.4	0.4
Среднее количество соседей по вершинам	1.7	1.75
Порядок наибольшей компоненты связности	3	19
Порядок компоненты связности [Количество тетраэдров]	3[20], 2[8], 1[4]	19[2], 7[1], 5[1], 4[2], 3[2], 2[7], 1[2]

Анализ данных табл. 3.13 и рис 3.23 показал, что в ходе МДЭ кольца из трех тетраэдров разрушались, образовались две непрерывные цепочки из 19 тетраэдров каждая. В полученной конфигурации присутствовали цепочки, состоящие из 2 - 7 тетраэдров (рис. 3.24). На рис. 3.24 фрагменты кластера окрашены с учётом удаленности от центра кластера.

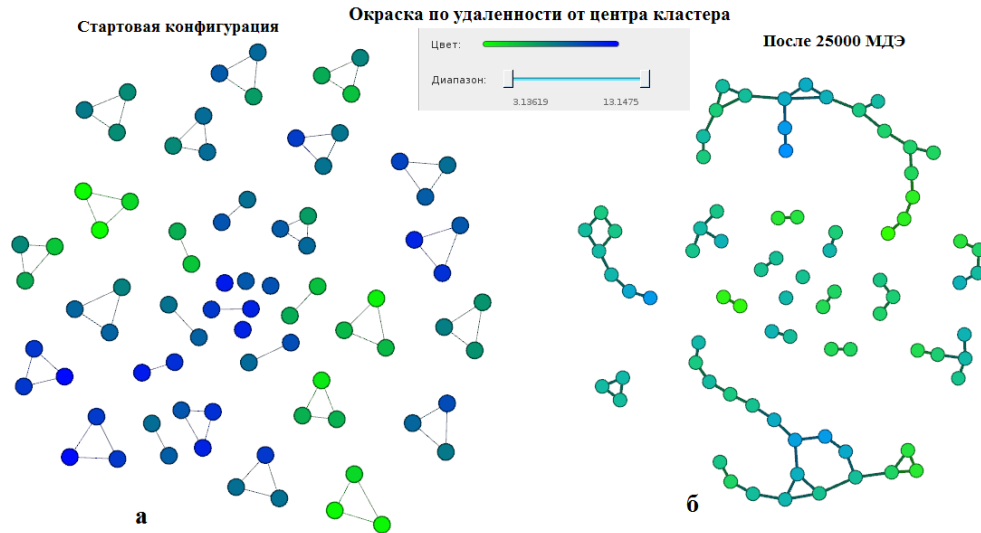


Рисунок 3.24 – Расположение SiO_4 тетраэдров в стартовой конфигурации и после 25000 шагов МДЭ с использованием 2-й группы параметров. Каждая точка – это SiO_4 тетраэдр. Зелёным обозначены тетраэдры, расположенные ближе к центру кластера, синим – дальше

На рис. 3.25 цветовая окраска фрагментов кластера была произведена с учётом индекса тетраэдричности.

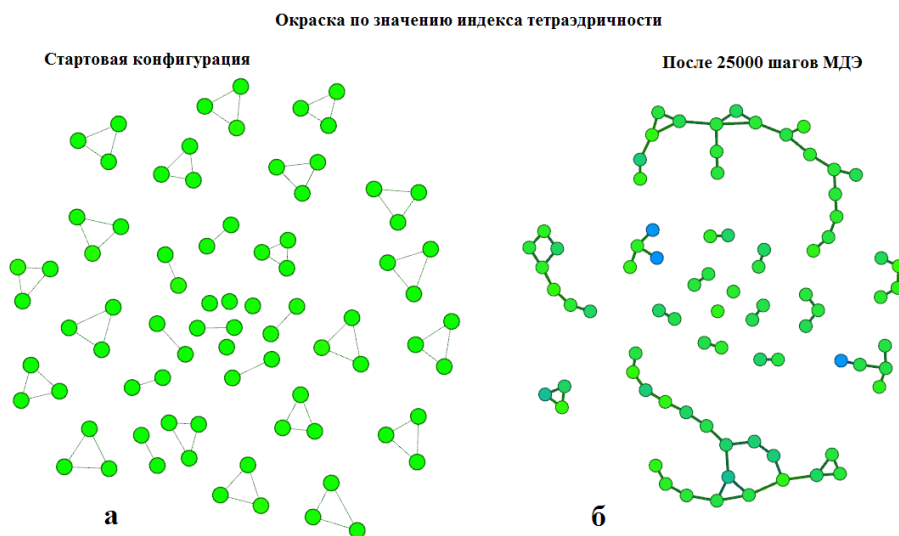


Рисунок 3.25 – Тетраэдричность кластера: а) стартовая конфигурации; б) конфигурация после 25000 МДЭ. Каждая вершина SiO_4 тетраэдр. Зелёным обозначены тетраэдры с нулевым индексом тетраэдричности, синим – деформированные тетраэдры (значение индекса $T = 0.024$)

Как и в случае первой модели отклонения от правильных тетраэдров можно считать пренебрежимо малыми.

Поскольку на рентгенограммах механоактивированных образцов обнаружены следы отражений, относящихся к ватериту, была рассчитана рентгенограмма для модели, представляющей собой механическую смесь, состоящую из CaCO_3 , SiO_2 и разупорядоченного методом молекулярной динамики кластера из 4-х элементарных ячеек псевдоволластонита.

Наилучшее согласие рассчитанных для моделей различного состава и экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния было достигнуто, когда теоретически рассчитанная кривая распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей представляла собой сумму $I(s)$ трех разных областей когерентного рассеяния в следующем соотношении:

- 0,75 интенсивности рассеяния кластером, состоящим из 4-х элементарных ячеек псевдоволластонита, разупорядоченных в процессе МДЭ;
- 0,25 интенсивности рассеяния кластером из одной элементарной ячейки CaCO_3 (ватерита);
- 0,25 интенсивности рассеяния кластером из одной элементарной ячейки $\alpha\text{-SiO}_2$.

Поскольку известен вклад в итоговую кривую распределения интенсивности рассеяния от каждой фазы, то можно рассчитать условные концентрации по формуле:

$$C = \frac{\sum_s (I_{\phi}(s) \cdot c_i \cdot s^2)}{\sum_s (I_{\text{сум}}(s) \cdot s^2)} \cdot 100\%, \quad (59)$$

где $I_{\phi}(s)$ – кривая распределения интенсивности рассеяния фазой, нормированная на формульную единицу состава данной фазы; $I_{\text{сум}}(s)$ – итоговая кривая распределения интенсивности рассеяния (сумма отдельных составляющих); c_i – вклад интенсивности рассеяния фазой в суммарную картину рассеяния. Суммирование велось по всей области, в которой была зарегистрирована экспериментальная кривая.

Рассчитанные для модели структуры значения концентраций составили: 72.6% - CaSiO_3 (разупорядоченный в процессе МДЭ), 19.6% - CaCO_3 , 7.8% - $\alpha\text{-SiO}_2$. Химический состав отвечает формуле $\text{CaSi}_{0.997}\text{C}_{0.014}\text{O}_{3.02}$. Экспериментально измеренная интенсивность рассеяния нормирована на данный состав.

Ниже представлены данные для 2-х моделей. В модели 1 кластер, состоящий из 4-х элементарных ячеек псевдоволластонита, был разупорядочен в процессе МДЭ с использованием 1-й группы параметров (табл. 3.10), в модели 2 – то же, но со 2-й группой параметров (табл. 3.12).

На рис. 3.26 результаты расчета для моделей 1 и 2 сравниваются с экспериментом. Экспериментальные кривые нормированы на состав $\text{CaSi}_{0.997}\text{C}_{0.014}\text{O}_{3.02}$.

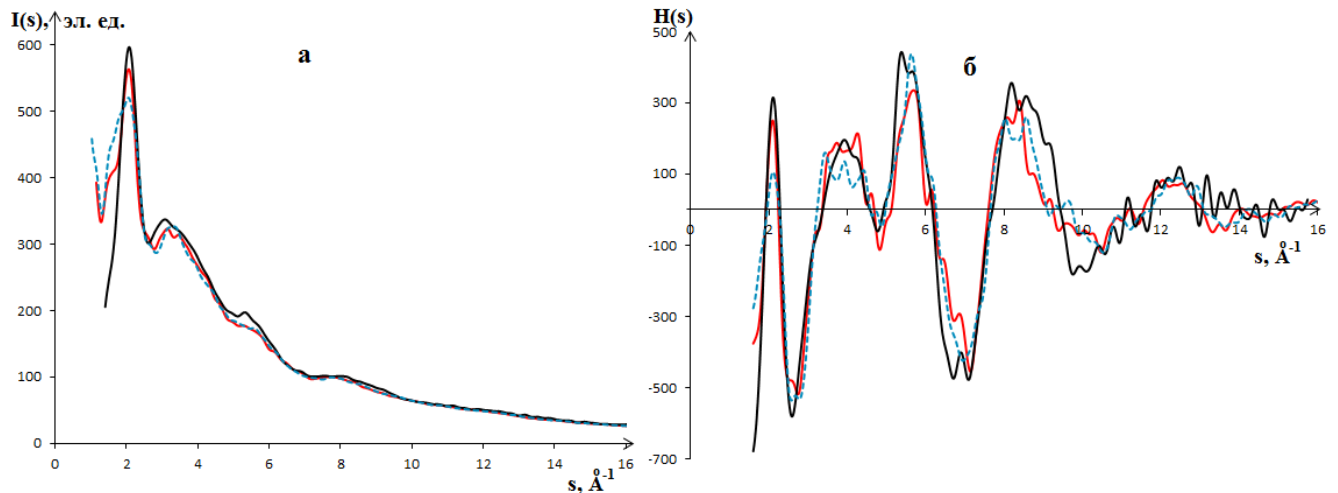


Рисунок 3.26 – а) Распределение интенсивности рассеяния: — - экспериментальная кривая, — — модель 1, $R_p = 5.5\%$; - - - модель 2, $R_p = 6.6\%$; б) соответствующие им s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$

Профильный фактор недоверности R_p оказался ниже для модели 1, в которой использовался кластер, состоящий из 4-х элементарных ячеек псевдоволластонита, разупорядоченный в процессе МДЭ с использованием набора параметров взятых из работ [47,71] (табл. 3.10) и короткодействующего потенциала в форме Борна-Майера-Хиггинса (формула (57)).

Соответствующие функции радиального распределения атомов $W(r)$ приведены на рис. 3.27.

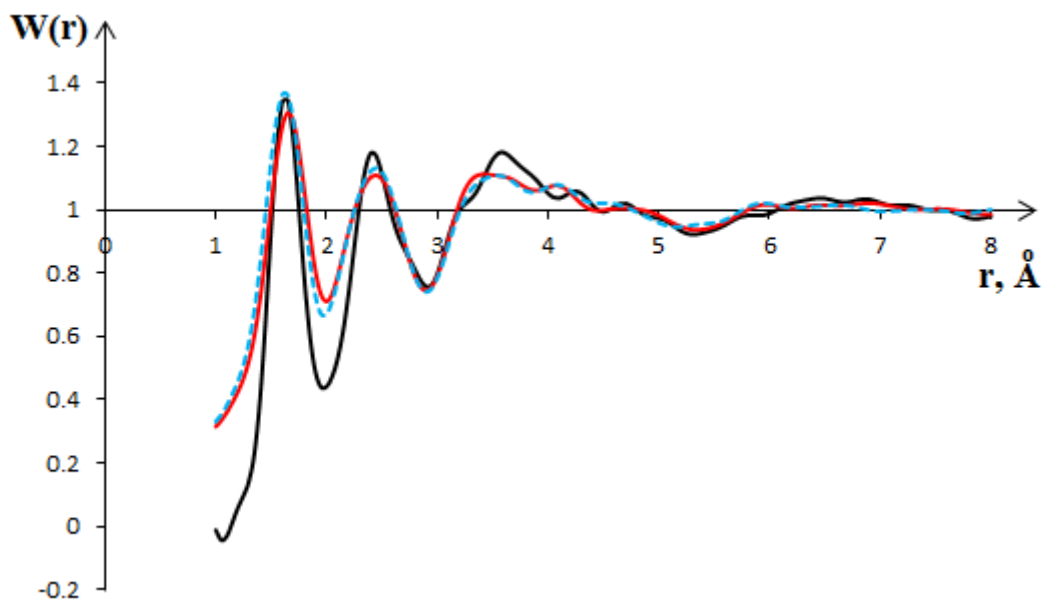


Рисунок 3.27 – Функции радиального распределения атомов $W(r)$: эксперимент для образца, механоактивированного в течение 30 минут на воздухе —, расчеты для модели 1 — и для модели 2 - - -

Из сравнения кривых, представленных на рис. 3.27, видно, что до $r = 3.2 \text{ \AA}$ на кривых $W(r)$ для моделей наблюдается соответствие положений и интенсивностей максимумов с экспериментом, что говорит о том, что в пределах дальности корреляции предложенная модель соответствует реальности. Осцилляции на кривых $W(r)$ затухают при одинаковых значениях $r = 8 \text{ \AA}$, следовательно, дальность корреляции в расположении атомов в экспериментальном образце и модельном объекте одна и та же.

Таким образом, модель, представляющая собой механическую смесь, состоящую из CaCO_3 , SiO_2 и разупорядоченного в процессе МДЭ кластера из четырех элементарных ячеек псевдоволластонита, приводит к приближению дифракционной картины, рассчитанной для сформированного кластера, к экспериментально полученной картине рассеяния.

Глава 4. Структурное состояние сфена до и после механоактивации

Механоактивация исходного порошка сфена проводилась двумя способами: в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 30 минут в атмосферах воздуха и углекислого газа и в планетарной микромельнице Pulverisette 7 в течение 30 мин., 13.5 часов и 19.5 часов на воздухе.

4.1 Уточнение структурных характеристик исходного порошкового сфена методом Ритвельда

На рис. 4.1 сравнивается экспериментальная рентгенограмма исходного порошка сфена, полученная на $\text{CuK}\alpha$ излучении, с теоретическими рентгенограммами, рассчитанными по данным об атомной структуре модификаций сфена, кристаллизующихся в пространственных группах $P2_1/a$ и $A2/a$, представленным в базе кристаллографических характеристик неорганических соединений ICSD [103].

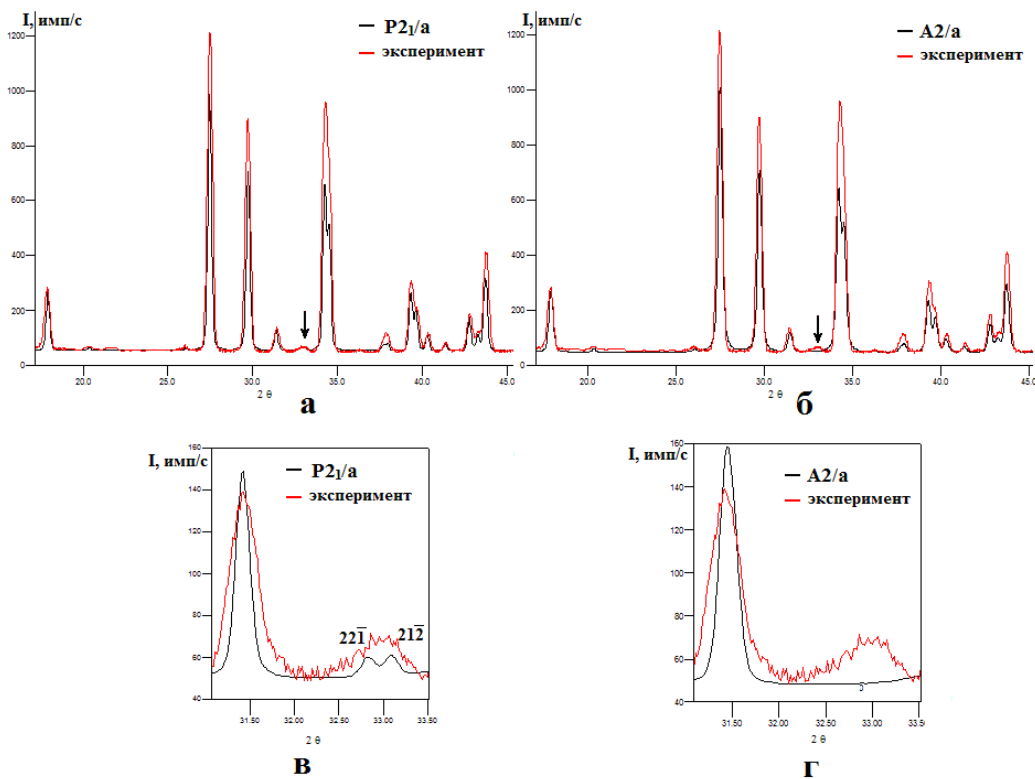


Рисунок 4.1 – Экспериментальная рентгенограмма сфена, полученная на $\text{CuK}\alpha$ излучении - —, и рассчитанные рентгенограммы - —: а) $P2_1/a$; б) $A2/a$. Стрелками указаны отражения и $22\bar{1}$ и $21\bar{2}$, область которых представлена на рис.: в) $P2_1/a$; г) $A2/a$

Наиболее сильные отражения согласуются по положениям с отражениями на дифракционных картинах, рассчитанных для обеих модификаций. Однако слабые отражения $22\bar{1}$ и $21\bar{2}$, присутствующие на экспериментальной рентгенограмме (рис. 4.1 в, г), наблюдаются только на рентгенограмме, рассчитанной для фазы с симметрией $P2_1/a$. Это связано с тем, что переход из низкотемпературной высокотемпературную модификацию сопровождается исчезновением отражений типа hkl : $k + 1$ нечетное [27]. Как показано в работе [26], эти отражения исчезают и в случае фазы высокого давления с симметрией $A2/a$.

Уточнение профильных характеристик рентгенограммы и структурных характеристик исходного поликристаллического сфена проводилось в рамках пространственной группы $P2_1/a$. В качестве исходных данных задавались периоды и углы элементарной ячейки, координаты атомов и параметры теплового движения, приведенные в работе [28].

На рис. 4.2 приведен графический результат уточнения профильных и структурных характеристик рентгенограммы методом Ритвельда с помощью программы Mria [75].

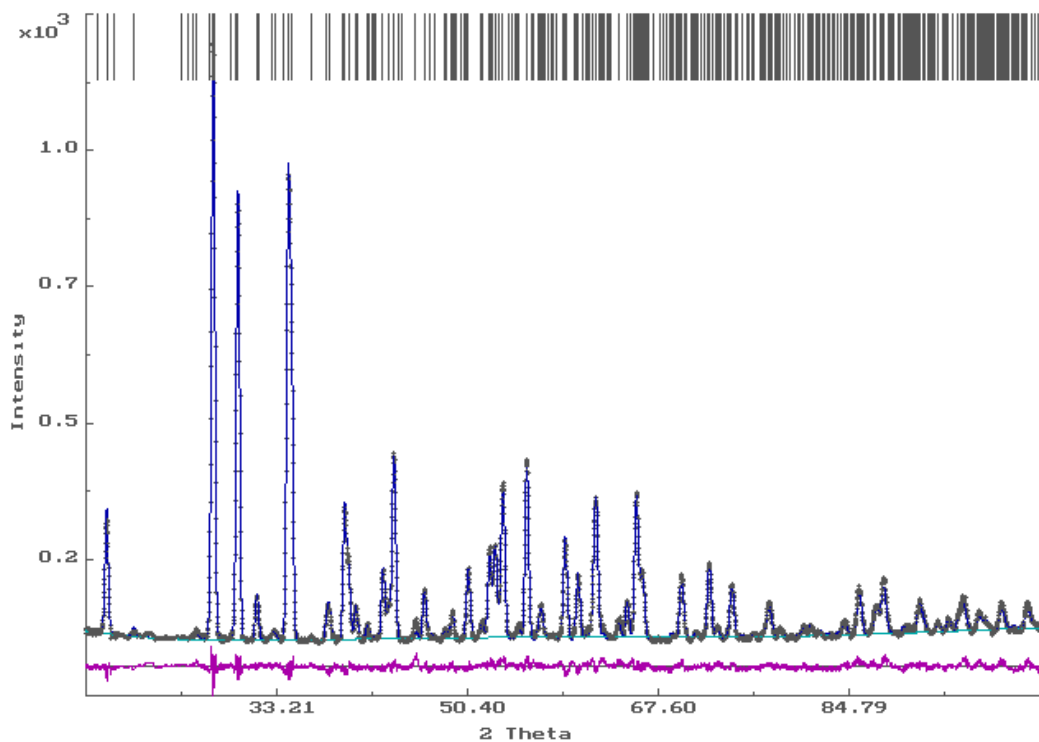


Рисунок 4.2 – Рассчитанная — и экспериментальная +++ рентгенограммы исходного образца сфена. Вертикальные линии в верхней части рисунка указывают положения отражений; внизу - разностная кривая. Факторы недовостовренности составили: $R_p = 4.21\%$, $R_{wp} = 5.59\%$

Уточненные значения периодов b и c элементарной ячейки совпадают в пределах погрешности с таковыми, приведенными в работе [28], однако значения периодов элементарной ячейки и угла моноклинности β для исследуемого образца ниже (табл. 4.1). Причиной может быть различие в методике синтеза образцов.

В работе [28] титанит были синтезированы из смеси, имеющей объемный состав $\text{CaCO}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$. Углекислый газ был полностью вытеснен при 1000°C перед плавлением в платиновом тигле при 1400°C и 1 атм. Полученный материал гомогенизировали повторными циклами дробления, плавления и закалки. После последнего плавления материал кристаллизовался при 1200°C в течение нескольких недель, а затем охлаждался.

Синтезированный в данной работе титанит получался твердофазной реакцией спекания, то есть циклы плавления были исключены.

Таблица 4.1 – Результаты уточнения периодов элементарной ячейки и угла моноклинности исходного сфена

CaTiSiO_5	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$
Исходный	7.055(2)	8.715(2)	6.559(6)	113.78(3)
Лит. данные [28]	7.069(2)	8.722(5)	6.566(8)	113.86(2)

Различие в исходных [28] и уточненных значениях координат не выходит за пределы 3-го знака (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Исходные [28] и уточненные значения координат атомов для исследованного образца и изотропный тепловой параметр V_{iso}

атом	[28] x/a	данная работа x/a	[28] y/b	данная работа y/b	[28] z/c	данная работа z/c	[28] V_{iso} , (Å^3)	Данная работа V_{iso} , (Å^3)
Ca	0.2424(2)	0.2437(4)	0.9184(1)	0.9173(1)	0.7512(2)	0.7498(4)	1.0	1.82(2)
Ti	0.5134(1)	0.5140(2)	0.7542(1)	0.7558(3)	0.2495(1)	0.2474(3)	0.44	1.55(4)
Si	0.7486(2)	0.7512(6)	0.933(1)	0.9327(1)	0.7490(2)	0.7480(8)	0.27	2.68(5)
O1	0.7499(6)	0.7518(9)	0.8202(4)	0.8178(3)	0.2502(7)	0.2503(2)	0.77	2.65(8)
O2	0.9108(6)	0.9131(4)	0.8162(4)	0.8149(3)	0.9347(6)	0.9302(4)	0.75	1.36(6)
O3	0.3827(5)	0.3787(5)	0.9608(4)	0.9641(3)	0.1459(6)	0.1391(5)	0.71	1.65(5)
O4	0.9122(6)	0.9122(4)	0.3165(4)	0.3168(4)	0.4368(6)	0.4340(4)	0.71	2.40(8)
O5	0.3813(5)	0.3788(5)	0.4601(4)	0.4596(3)	0.6468(6)	0.6434(4)	0.60	2.67(2)

В таблице 4.3 приведены межатомные расстояния, рассчитанные по уточненным координатам исходного образца и по литературным данным [28] для сфена с пространственной группой $P2_1/a$. Рисунки в таблице 4.3 иллюстрируют результаты, полученные в данной работе.

Таблица 4.3 – Длины связей (Å) Ti-O, Ca-O и Si-O рассчитанные по уточнённым значениям координат атомов в сравнении с данными [28]

Атомы	г, Å [28]	Данная работа г, Å	Атомы	г, Å [28]	Данная работа г, Å
Ti-O1	1.766(4)	1.755(4)	O1-O1	3.739(9)	3.720(5)
Ti-O1	1.974(6)	1.965(3)	O1-O2	2.727(6)	2.722(4)
Ti-O2	1.990(5)	2.005(3)	O1-O3	2.697(6)	2.746(3)
Ti-O3	2.013(5)	2.040(8)	O1-O4	2.728(6)	2.749(8)
Ti-O4	1.984(4)	2.011(4)	O1-O5	2.793(5)	2.774(8)
Ti-O5	2.025(4)	2.043(7)	O1-O2	2.737(8)	2.722(3)
			O1-O3	2.807(6)	2.810(3)
			O1-O4	2.716(5)	2.706(8)
			O1-O5	2.703(6)	2.709(4)
			O2-O3	2.833(5)	2.849(5)
			O2-O4	3.969(7)	4.010(5)
			O2-O5	2.832(6)	2.873(2)
			O3-O4	2.825(6)	2.887(6)
			O3-O5	4.034(5)	4.078(2)
			O4-O5	2.831(5)	2.829(8)
			O1-O3	2.807(6)	2.810(3)
Ca-O1	2.280(4)	2.308(3)	O1-O2	4.512(5)	4.518(6)
Ca-O2	2.428(4)	2.405(5)	O1-O3	3.052(6)	3.015(6)
Ca-O3	2.399(5)	2.373(2)	O1-O3	2.697(6)	2.746(8)
Ca-O3	2.672(5)	2.670(2)	O1-O4	4.519(5)	4.533(7)
Ca-O4	2.413(4)	2.399(8)	O1-O5	3.059(6)	3.058(8)
Ca-O5	2.424(5)	2.395(2)	O1-O5	2.704(6)	2.709(4)
Ca-O5	2.587(5)	2.610(6)	O2-O3	2.833(6)	2.849(5)
			O2-O3	3.555(5)	3.500(8)
			O2-O4	2.581(5)	2.560(4)
			O2-O5	4.274(6)	4.227(4)
			O2-O5	4.637(6)	4.649(4)
			O3-O3	3.075(8)	3.028(5)
			O3-O4	4.288(6)	4.256(5)
			O3-O5	4.766(8)	4.704(8)
			O3-O5	3.792(7)	3.769(6)
			O3-O4	4.637(6)	4.635(3)
			O3-O5	3.787(7)	3.797(3)
O3-O5	4.815(8)	4.843(4)			
O4-O5	2.831(5)	2.829(8)			
O4-O5	3.570(5)	3.567(4)			
O5-O5	3.104(8)	3.091(4)			
Si-O2	1.646(4)	1.639(7)	O2-O3	2.735(6)	2.720(5)
Si-O3	1.647(4)	1.657(7)	O2-O4	2.581(5)	2.560(4)
Si-O4	1.641(4)	1.632(4)	O2-O5	2.666(6)	2.663(8)
Si-O5	1.645(4)	1.631(7)	O3-O4	2.672(6)	2.660(5)
			O3-O5	2.719(6)	2.725(6)
			O4-O5	2.736(5)	2.726(6)

Как указано в разделе 1.1.2 в фазе с пространственной группой $P2_1/a$ все расстояния Ca-O, Ti-O, Si-O в координационных многогранниках кальция, кремния и титана различны, в отличие от высокотемпературной фазы и фазы высокого давления, где соответствующие межатомные расстояния попарно равны.

Анализ табл. 4.3 показал, что в исходном порошковом сфене в TiO_6 октаэдре две короткие связи Ti-O1 в пределах погрешности совпадают литературными данными [28], а четыре длинные связи Ti-O увеличены: Ti-O2 и Ti-O5 на 0.02 Å, Ti-O3 и Ti-O4 на 0.03 Å по сравнению с данными, приведенными в работе [28].

Разброс длин связей Si-O в кремнекислородных тетраэдрах выше, чем в образце, при получении которого используют циклы плавления [28].

Диапазон межатомных расстояний в координационном полиэдре кальция изменяется от 2.3 до 2.67 Å (табл. 4.3). Наиболее короткая связь Ca-O1 увеличена на 0.03 Å по сравнению с таковой в работе [28]. Четыре расстояния Ca-O близки: ~ 2.4 Å. Различие рассчитанных по уточненным данным расстояний Ca-O2, Ca-O3 и Ca-O5 с литературными данными не превышает 0.03 Å [28].

Наибольшее расхождение в длинах связей наблюдается для пар O-O. Тем не менее, оно не выходит за пределы 2-го знака после запятой.

Таким образом, анализ рентгенограммы исходного образца сфена показал, что его структура соответствует моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии $P2_1/a$. Различие в методике синтеза приводит к различию периодов элементарной ячейки и кратчайших межатомных расстояний.

4.2 Характеристики структуры кристаллической составляющей механоактивированных в течение 30 минут образцов сфена

Дифракционные картины механоактивированных в течение 30 мин. образцов сфена свидетельствуют о том, что они, в отличие от псевдоволластонита, находятся в аморфно-кристаллическом состоянии (рис. 4.3, 3.3 соответственно).

Таким образом, сфен размалывается гораздо медленнее, чем псевдоволластонит. Причина в том, что псевдоволластонит – слоистая структура: слои из колец тетраэдров (три тетраэдра в кольце) чередуются со слоями атомов кальция (рис. 1.1 [21]).

Как указывалось в разделе 1.2.2, температура фазового перехода $P2_1/a \rightarrow A2/a$ невысока и, кроме того, увеличение давления также приводит к указанному фазовому переходу [25], поэтому можно было ожидать, при размолке может активизироваться данный переход.

Для проверки данного предположения были уточнены структурные характеристики кристаллической составляющей механоактивированных образцов. Графические результаты уточнения приведены на рис. 4.3.

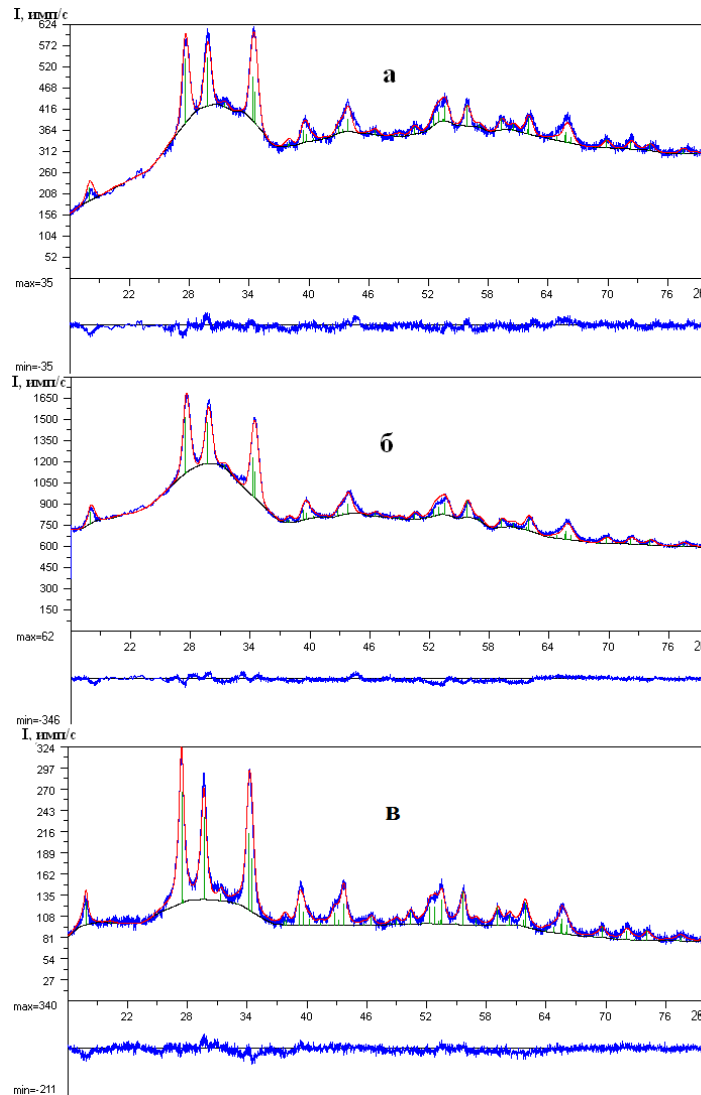


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы образцов сфена, механоактивированных в течение 30 минут - — и модели - — (вверху); разностная кривая (внизу): а) в воздухе в АГО-2; б) в CO_2 в АГО-2 в) в воздухе в Pulverisette 7

После механической обработки порошка сфена значения периодов b элементарной ячейки кристаллической компоненты увеличиваются, но не достигают значений, соответствующих фазе высокого давления (табл. 4.4).

Значения a , c и β в пределах погрешности соответствуют данным для исходного порошка (табл. 4.4).

Таблица 4.4 – Периоды и угол моноклинности элементарной ячейки сфена до и после МА в течение 30 минут на воздухе и в атмосфере CO_2

	P2 ₁ /a, исходный порошок	A2/a, 270°C[28]	A2/a, 6.95 ГПа [26]	МА 30 мин. в воздухе в АГО-2	МА 30 мин. в CO_2 в АГО-2	МА 30 мин. в воздухе в Pulverisette 7
a , Å	7.054(1)	7.060(2)	6.8912(3)	7.057(8)	7.057(7)	7.058(6)
b , Å	8.711(2)	8.737(3)	8.6234(4)	8.717(1)	8.718(9)	8.721(7)
c , Å	6.556(1)	6.565(3)	6.4065(3)	6.551(8)	6.556(7)	6.562(5)
β , °	113.77(7)	113.73	113.057(4)	113.65(5)	113.68(4)	113.78(3)
R_{wp} , %	8.94	5.9	1.88	2.55	2.25	4.19
R_p , %	7.02	4.7	1.04	1.95	1.59	3.26

Таким образом, в результате механоактивации кристаллографические характеристики кристаллической составляющей сфена не изменяются.

4.3 Расчёт характеристик ближнего порядка механоактивированных образцов сфена

Изотропия дифракционных картин сфена и достаточно большой вклад в рассеяние аморфной составляющей позволяют рассчитать из экспериментальных кривых и проанализировать функции, характеризующие распределение электронной плотности.

Для расчета характеристик ближнего порядка механоактивированных образцов регистрация дифракционной картины проводилась на излучении $\text{MoK}\alpha$ до значения длины дифракционного вектора 16.85 \AA^{-1} . На рис. 4.4 сравниваются нормированные на состав CaTiSiO_5 кривые распределения интенсивности рассеяния образцами, механоактивированными в течение 30 мин. в воздухе в

мельницах АГО-2 и Pulverisette 7 и в течение 30 мин. в атмосфере CO_2 в мельнице АГО-2. Приведена рентгенограмма исходного порошка сфена.

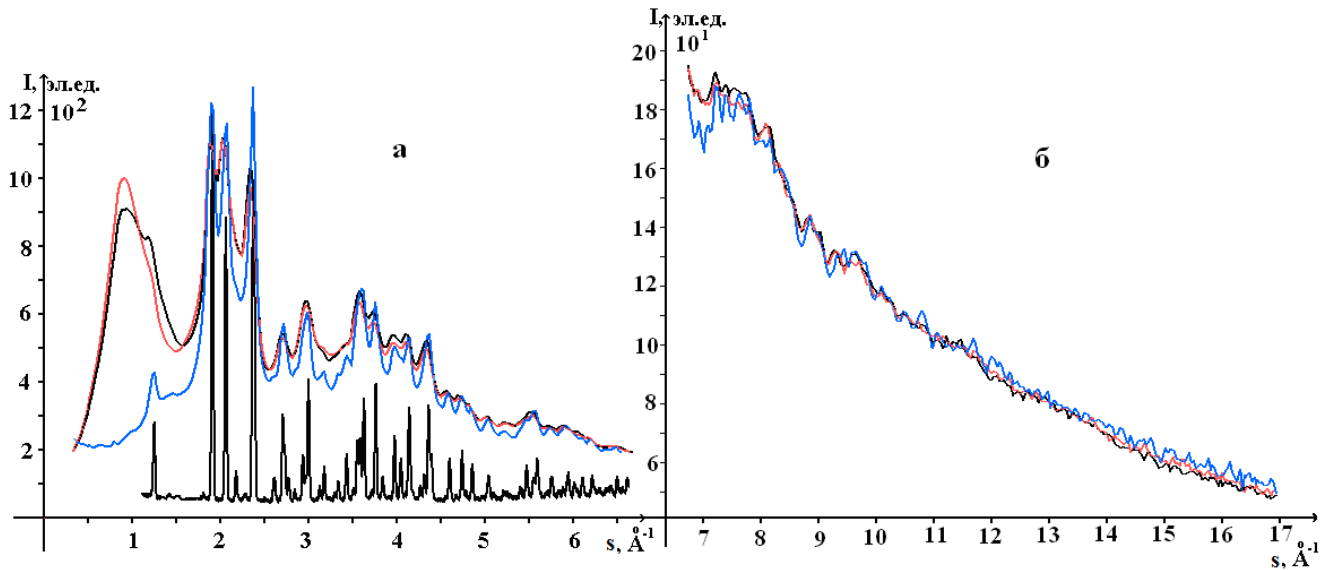


Рисунок 4.4. – Рентгенограммы, полученные на MoK_α излучении, кристаллического (в нижней части рисунка) и механоактивированных в течение 30 минут образцов сфена: — на воздухе в АГО-2, — в CO_2 в АГО-2, — на воздухе в Pulverisette 7

На рентгенограммах порошков сфена, механоактивированных в мельнице с центробежным фактором 40 г (АГО-2) в течение 30 минут, наблюдается интенсивный размытый максимум в области углов рассеяния $2\theta_{\text{Mo}} = 5.8^\circ$ ($s = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$, рис. 4.4).

На картинах рассеяния образцами сфена, размолотыми в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 95 г (Pulverisette 7) диффузный максимум в этой области углов рассеяния не возникает. Увеличение времени размола (рис. 4.5) не приводит к появлению данного максимума.

Появление максимума в столь малой области углов обычно связано с корреляцией в расположении областей когерентного рассеяния. Рассчитанное из первого максимума расстояние между центрами упорядоченных относительно друг друга областей когерентного рассеяния составляет 7 \AA .

При МА в мельнице с центробежным фактором 95 г течение 30 минут корреляция в расположении областей когерентного рассеяния не возникает.

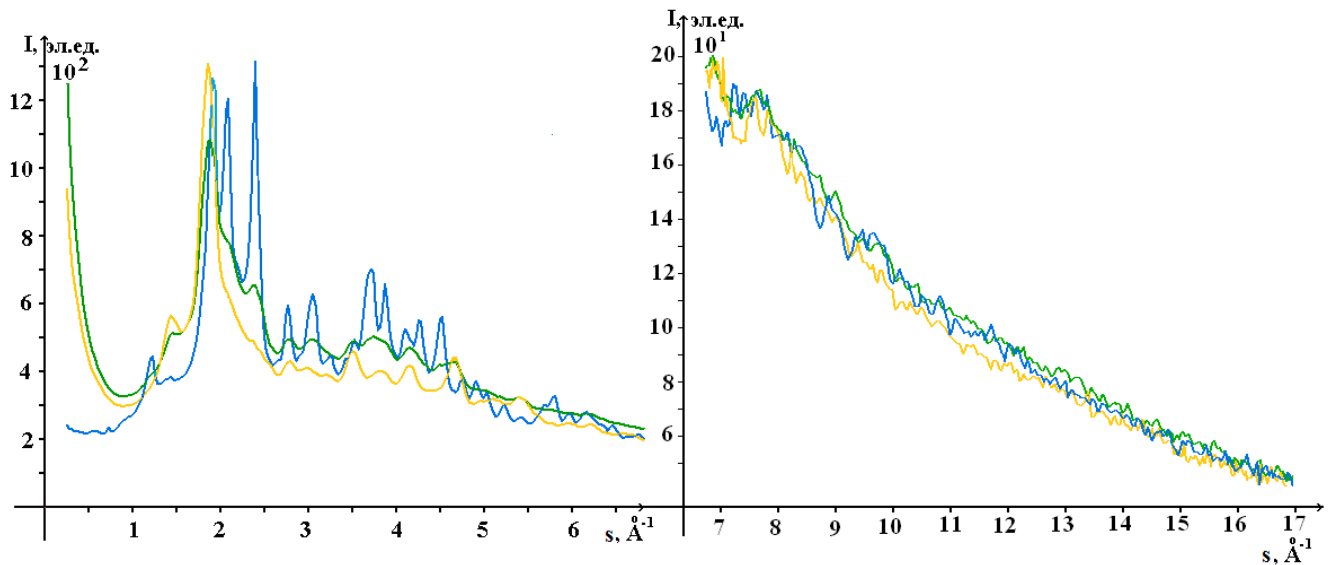


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы, полученные на $\text{MoK}\alpha$ излучении, механоактивированных образцов сфена в Pulverisette 7: — 30 мин., — 13.5 часов, — 19.5 часов

Из рис. 4.5 видно, что при МА в течение 13.5 ч. и 19.5 ч. на рентгенограммах механоактивированных при центробежном факторе 95 g образцов сфена доля аморфной составляющей увеличивается, однако слабые и размытые отражения от кристаллов остаются.

Кривые распределения s -взвешенных интерференционных функций $H(s)$, рассчитанные по формуле (51) для механоактивированных образцов сфена, приведены на рис. 4.6

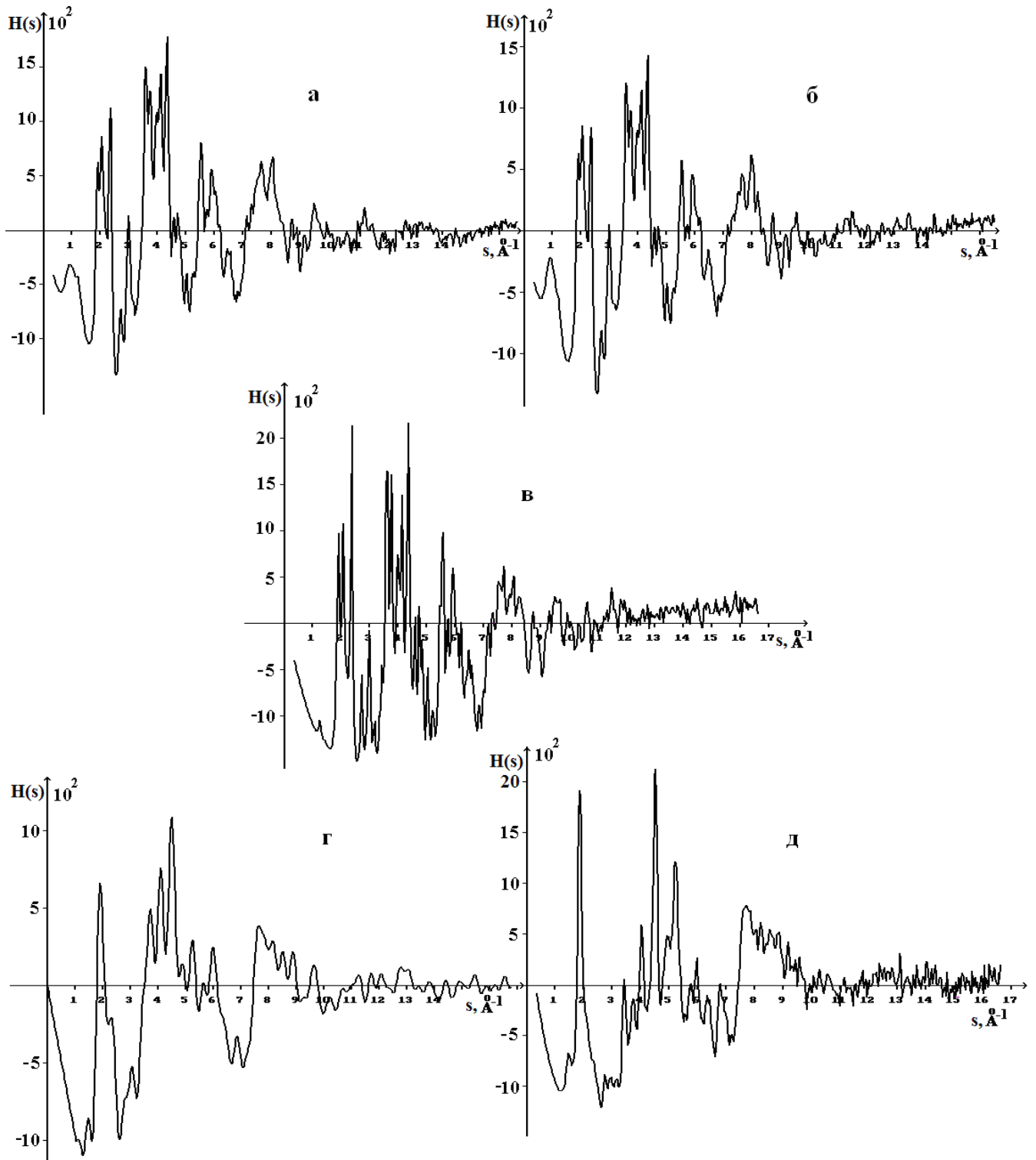


Рисунок 4.6 – s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$, рассчитанные из дифракционных картин, полученных на излучении $\text{MoK}\alpha$, для механоактивированных образцов сфена в АГО-2: а) 30 мин. в воздухе, б) 30 мин. в CO_2 и в Pulverisette 7: в) 30 мин., г) 13.5 часов, д) 19.5 часов

Кривые распределения парных функций $D(r)$ приведены на рис. 4.7.

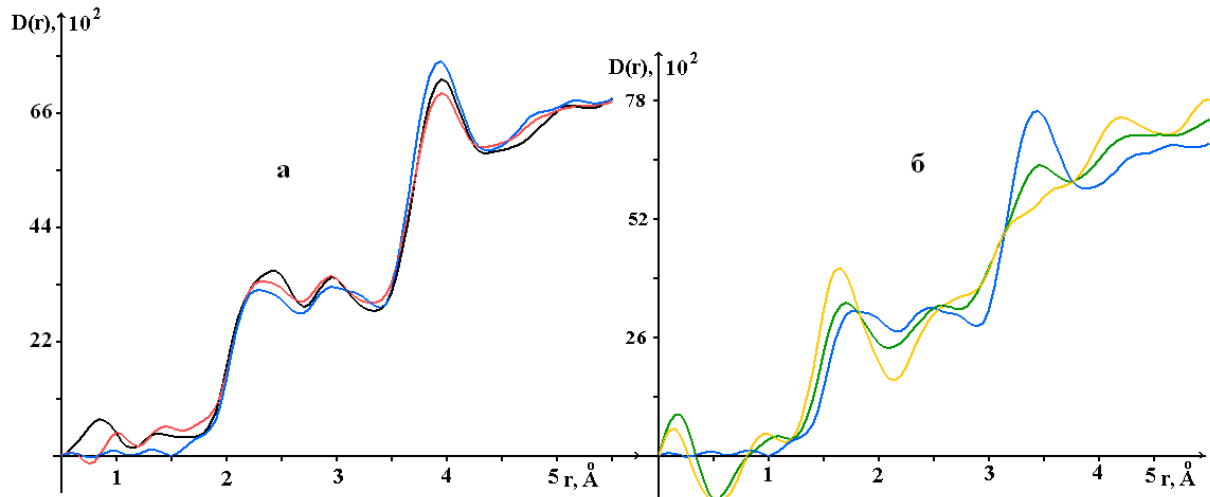


Рисунок 4.7 – Кривые распределения парных функций $D(r)$ для: а) образцов сфена, механоактивированных в течение 30 минут: — на воздухе в АГО-2, — в CO_2 в АГО-2, — на воздухе в Pulverisette 7; б) образцов сфена, механоактивированных в Pulverisette 7: — 30 мин., — 13.5 часов, — 19.5 часов

Из рис. 4.7а видно, кривые $D(r)$ для механоактивированных в течение 30 минут образцов сфена подобны. Это говорит о том, что максимум, обусловленный корреляцией в расположении областей когерентного рассеяния, наблюдаемый на кривых рассеяния сфена, механоактивированного в мельнице с центробежным фактором 40 g, на вид кривых $D(r)$, рассчитанных в диапазоне до 5 \AA не влияет. На кривых $H(s)$ (рис. 4.7 а и б) данный максимум наблюдается в области отрицательных значений интерференционной функции при $s = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$.

На кривых распределения парных функций $D(r)$ при увеличении времени механоактивации в мельнице с центробежным фактором 95 g максимум при $r = 1.95 \text{ \AA}$, обусловленный парами ближайших соседей, смещается в сторону меньших значений r (рис. 4.7 б). Максимум в области $r = 3.4 \text{ \AA}$ размывается.

При расчете функций $D(r)$ было установлено, что значение средней электронной плотности ($\rho_{\text{эл}}^{\text{cp}}$) для сфена, размолотого в течение 30 минут на воздухе равно $0,9 \text{ эл/\AA}^3$, а для сфена, размолотого в атмосфере CO_2 в течение 30 минут и на воздухе в течение 13.5 и 19.5 часов $\rho_{\text{эл}}^{\text{cp}} = 0,8 \text{ эл/\AA}^3$. Для кристаллического сфена это значение составляет 1.04 эл/\AA^3 . Таким образом, значение средней электронной плотности сфена при размоле уменьшается.

Для расчета координационных чисел N_{ij} из экспериментальных $D(r)$ в качестве исходных данных задавались значения межатомных расстояний $\langle r_{ij} \rangle$,

рассчитанные для кристаллических модификаций сфена (табл. 4.5). Теоретические кривые $D_{\text{теор}}(r)$ рассчитывались по уточненным значениям радиусов и размытий координационных сфер и значениям координационных чисел N'_{ij} для кристаллов, приведенные в табл. 4.5.

Таблица 4.5 – Радиусы координационных сфер r_{ij} , координационные числа N_{ij} , средневесовые значения радиусов $\langle r_{ij} \rangle$ и суммарные координационные числа N'_{ij} , рассчитанные для обеих фаз сфена

Сфен P2 ₁ /a			Сфен A2/a_270°C			Сфен P2 ₁ /a			Сфен A2/a_270°C		
	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат.		r_{ij} , Å	N_{ij} , ат.		$\langle r_{ij} \rangle$, Å	N'_{ij} , ат		$\langle r_{ij} \rangle$, Å	N'_{ij} , ат
Si-O	1.64	4.0	Si-O	1.64	4.0	Si-O(1)	1.64	4.00	Si-O(1)	1.64	4.00
Ti-O	1.77	1.0	Ti-O	1.87	2.0	Ti-O(1)	1.88	6.00	Ti-O(1)	1.94	6.00
Ti-O	2.00	5.0	Ti-O	2.01	4.0				Ti-O(1)	1.94	6.00
Ca-O	2.27	1.0	Ca-O	2.29	1.0	Ca-O(1)	2.44	7.00	Ca-O(1)	2.44	7.00
Ca-O	2.41	4.0	Ca-O	2.41	4.0				Ca-O(1)	2.44	7.00
Ca-O	2.63	2.0	Ca-O	2.63	2.0				Ca-O(1)	2.44	7.00
O-O	2.60	0.8	O-O	2.63	1.2	O-O(1)	2.80	8.40	O-O(1)	2.81	8.40
O-O	2.74	7.0	O-O	2.72	3.6				O-O(1)	2.81	8.40
O-O	3.06	0.6	O-O	2.82	2.4				O-O(1)	2.81	8.40
			O-O	3.07	1.2				O-O(1)	2.81	8.40
Ca-Si	3.06	1.0	Ca-Si	3.07	1.0	Ca-Si(1)	3.06	1.00	Ca-Si(1)	3.07	1.00
Ca-O	3.22	2.0	Ca-O	3.22	2.0	Ti-Si(1)	3.26	3.77	Ti-Si(1)	3.26	3.77
Ti-Si	3.28	2.0	Ti-Si	3.28	2.0				Ti-Si(1)	3.26	3.77
Si-O	3.29	2.0	Si-O	3.29	2.0				Ti-Si(1)	3.26	3.77
O-O	3.33	1.4	O-O	3.32	1.2	O-O(2)	3.33	1.40	O-O(2)	3.38	1.60
			O-O	3.44	0.4				O-O(2)	3.38	1.60
Ca-Ti	3.38	4.0	Ca-Ti	3.38	4.0	Ca-Ti(1)	3.41	6.16	Ca-Ti(1)	3.41	6.16
Si-O	3.41	3.0	Si-O	3.41	3.0				Ca-Ti(1)	3.41	6.16
Ti-Si	3.43	2.0	Ti-Si	3.43	2.0				Ca-Ti(1)	3.41	6.16
Ca-Si	3.53	4.0	Ca-Si	3.53	4.0	Ti-Ti(1)	3.55	5.70	Ti-Ti(1)	3.55	5.81
Ti-Ti	3.53	2.0	Ti-Ti	3.53	2.0				Ti-Ti(1)	3.55	5.81
Ti-O	3.49	1.0	Ti-O	3.55	2.0				Ti-Ti(1)	3.55	5.81
Ca-O	3.58	2.0	Ca-O	3.58	2.0				Ti-Ti(1)	3.55	5.81
Ti-O	3.60	1.0	O-O	3.57	0.8				Ti-Ti(1)	3.55	5.81
O-O	3.69	2.2	O-O	3.75	2.0	Ti-O(2)	3.75	5.34	Ti-O(2)	3.79	7.27
Si-O	3.77	4.0	Si-O	3.77	4.0				Ti-O(2)	3.79	7.27
Ti-O	3.78	2.0	Ti-O	3.86	4.0				Ti-O(2)	3.79	7.27
Ca-O	3.86	4.0	Ca-O	3.86	4.0	Ti-O(3)	3.89	8.86	Ti-O(3)	3.91	7.86
Si-Si	3.91	2.0	Si-Si	3.91	2.0				Ti-O(3)	3.91	7.86
Ti-O	3.92	3.0	Ti-O	3.95	2.0	Ca-Ca(1)	4.06	5.57	Ca-Ca(1)	4.09	4.82
Ca-Ca	3.99	2.0	Ca-Ca	3.99	2.0				Ca-Ca(1)	4.09	4.82
O-O	4.00	0.8	O-O	4.01	0.8				Ca-Ca(1)	4.09	4.82
Ti-O	4.09	4.0	O-O	4.17	0.8				Ca-Ca(1)	4.09	4.82
Si-O	4.16	6.0	Ti-O	4.11	2.0				Ca-Ca(1)	4.09	4.82
			Si-O	4.16	6.0						

В табл. 4.6 значения радиусов координационных сфер и координационных чисел механоактивированных в мельнице с центробежным фактором 40 g образцов сфена, рассчитанные из экспериментальных кривых $D(r)$, сравниваются с соответствующими данными для кристаллов обеих модификаций.

Таблица 4.6 – Значения радиусов координационных сфер и координационных чисел для размолотых образцов сфена в мельнице с центробежным фактором 40g (АГО-2) в сравнении с соответствующими данными для кристалла. Ошибка в определении радиусов $\Delta r_{ij} = \pm 0.01 \text{ \AA}$, размытий - $\Delta \sigma_{ij} = \pm 0.02 \text{ \AA}$

Тип сферы	МА в воздухе 30 мин. (АГО-2), степ. подгонки 0.02			МА в CO ₂ 30 мин. (АГО-2), степ. подгонки 0.02			P2 ₁ /a		A2/a	
	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$\langle r_{ij} \rangle$ Å	N'_{ij} , ат.	$\langle r_{ij} \rangle$ Å	N'_{ij} , ат.
Si-O(1)	1.64	0.18	3.94±0.02	1.67	0.27	3.99±0.02	1.64	4.00	1.64	4.00
Ti-O(1)	1.95	0.25	5.76±0.05	1.90	0.25	5.55±0.05	1.88	6.00	1.94	6.00
Ca-O(1)	2.44	0.19	5.59±0.02	2.44	0.17	6.84±0.12	2.44	7.00	2.46	7.00
O-O(1)	2.80	0.20	7.12±0.04	2.80	0.17	6.41±0.06	2.80	8.40	2.81	8.40
Ca-Si(1)	3.06	0.20	0.92±0.10	3.00	0.02	1.20±0.24	3.06	1.00	3.07	1.00
O-O(2)	3.33	0.17	1.32±0.45	3.32	0.01	1.88±0.41	3.33	1.40	3.38	1.60
Данные, рассчитанные для объединенных координационных сфер (см. табл. 4.5)										
Ti-Si(1)	3.26	0.20	3.16±0.17	3.25	0.08	2.10±0.15	3.26	3.77	3.26	3.77
Ca-Ti(1)	3.41	0.24	3.70±0.34	3.41	0.27	5.09±0.64	3.41	6.16	3.41	6.16
Ti-Ti(1)	3.55	0.13	10.11±1.24	3.56	0.01	7.59±0.75	3.55	5.70	3.55	5.81
Ti-O(2)	3.75	0.15	7.60±0.87	3.75	0.15	7.67±0.87	3.75	5.34	3.79	7.27
Ti-O(3)	3.89	0.20	3.89±0.66	3.89	0.11	7.81±0.46	3.89	8.86	3.91	7.86
Ca-Ca(1)	4.06	0.20	12.83±0.18	4.06	0.07	7.48±0.86	4.06	5.57	4.09	4.82

Из анализа данных табл. 4.6 следует, что в механоактивированных образцах сфена наблюдаются изменения координационных чисел по сравнению с соответствующими данными для исходного кристаллического порошка.

Для сфена, механоактивированного в мельнице с центробежным фактором 40 g в течение 30 минут на воздухе и в атмосфере CO₂, кратчайшие расстояния $r_{\text{Si-O}(1)}$ для Si-O тетраэдров приблизительно равны расстояниям $r_{\text{Si-O}(1)}$ для кристалла. Координационное число $N_{\text{Si-O}(1)}$ для механоактивированных в течение 30 минут образцов сфена совпадает в пределах погрешности с координационным числом $N_{\text{Si-O}(1)}$ для кристаллических модификаций сфена. Таким образом, координационные многогранники кремния SiO₄ в структуре механоактивированных образцов сохраняются (табл. 4.6).

Число ближайших кислородных соседей (первое координационное число) около атомов Ti уменьшается на 4% в результате размол в воздухе и на 8% в результате МА в атмосфере углекислого газа в течение 30 минут. Среднее значение межатомного расстояния $r_{\text{Ti-O}(1)}$ для образца, механоактивированного в течение 30 минут в воздухе, совпадает по величине с данными для высокотемпературной фазы сфена, тогда как для образца, механоактивированного в атмосфере CO_2 оно практически равно соответствующему значению для низкотемпературной фазы (табл. 4.6).

В образцах, механоактивированных в мельнице с центробежным фактором 40 g на воздухе в течение 30 минут, число кислородных соседей атома кальция на сфере Ca-O(1) $N_{\text{Ca-O}(1)}$ уменьшается на 20 %. Однако МА в атмосфере CO_2 не приводит к изменению данного координационного числа. Результаты предыдущей главы показали, что уменьшение числа ближайших кислородных соседей атома кальция было обнаружено и для образцов псевдоволластонита, механоактивированных в аналогичных условиях, однако наиболее интенсивно этот процесс протекал при МА в атмосфере CO_2 .

Как следствие уменьшения числа ближайших соседей Ca-O(1) и Ti-O(1), координационные числа $N_{\text{O-O}(1)}$ механоактивированных в течение 30 минут на воздухе и в CO_2 образцов сфена занижены, причём сильнее при МА в атмосфере углекислого газа.

Числа атомов кремния на сфере Ca-Si(1) и атомов кислорода на сфере O-O(2) для механоактивированных в мельнице с центробежным фактором 40 g на воздухе и в атмосфере CO_2 образцов сфена совпадают в пределах погрешности с координационными числами $N_{\text{Ca-Si}(1)}$ и $N_{\text{O-O}(2)}$ для кристаллов.

Сферы Ti-Si(1), Ca-Ti(1), Ti-Ti(1), Ti-O(2), Ti-O(3), Ca-Ca(1) не являются индивидуальными в кристалле (табл. 4.5), поскольку в каждом случае одинаковые радиусы имеют сферы разного типа.

Из приведенных в табл. 4.6 данных для указанных выше сфер видно, что рассчитанные из эксперимента координационные числа для сфена, механоактивированного в атмосфере CO_2 в мельнице с центробежным фактором

40 g, наиболее близки к суммарным координационным числам, рассчитанным для высокотемпературной модификации сфена (A2/a). В то же время рассчитанные из эксперимента координационные числа для сфена, механоактивированного в течение 30 минут на воздухе в мельнице с центробежным фактором 40 g, не совпадают с соответствующими суммарными координационными числами, рассчитанными для обеих полиморфных фаз.

Таким образом, МА в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 40 g приводит к отличию характера распределения атомов по координационным сферам от такового для обеих модификаций. В образцах, механоактивированных в атмосфере CO₂ распределение атомов по координационным сферам соответствует данным, рассчитанным для высокотемпературной фазы сфена.

Механическая обработка порошка сфена в мельнице с центробежным фактором 95 g (Pulverisette 7) в течение 30 минут, 13.5 и 19.5 часов не влияет на форму и размеры кремнекислородных тетраэдров: расстояния Si-O равны $r_{Si-O(1)}$ для кристаллов, координационное число также сохраняется (табл. 4.7).

Таблица 4.7. Значения радиусов координационных сфер и координационных чисел для образцов сфена, размолотых в мельнице с центробежным фактором 95 g (Pulverisette 7), в сравнении с соответствующими данными для кристаллических модификаций. Ошибка в определении радиусов $\Delta r_{ij} = \pm 0.01 \text{ \AA}$, размытий - $\Delta \sigma_{ij} = \pm 0.02$

Тип сферы	МА в воздухе 30 мин. степ. подгонки 0.033			МА в воздухе 13.5 ч. степ. подгонки 0.016			МА в воздухе 19.5 ч. степ. подгонки 0.02			P2 ₁ /a		A2/a	
	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$\langle r_{ij} \rangle$ \AA	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$\langle r_{ij} \rangle$ \AA	$N_{ij}, \text{ ат.}$
Si-O(1)	1.64	0.23	3.93±0.04	1.64	0.13	3.96±0.04	1.64	0.01	4.09±0.09	1.64	4.00	1.64	4.00
Ti-O(1)	1.95	0.28	4.50±0.05	1.90	0.37	5.23±0.03	1.78	0.38	5.38±0.05	1.88	6.00	1.94	6.00
Ca-O(1)	2.44	0.30	6.85±0.06	2.50	0.28	5.74±0.05	2.50	0.19	5.26±0.07	2.44	7.00	2.46	7.00
O-O(1)	2.80	0.20	6.62±0.08	2.80	0.29	8.17±0.07	2.80	0.14	8.14±0.14	2.80	8.40	2.81	8.40
Ca-Si(1)	3.06	0.11	0.94±0.05	3.04	0.02	1.23±0.15	3.05	0.01	1.02±0.07	3.06	1.00	3.07	1.00
O-O(2)	3.31	0.01	1.47±0.07	3.31	0.05	1.08±0.34	3.31	0.10	1.08±0.80	3.33	1.40	3.38	1.60
Данные, рассчитанные для объединенных координационных сфер (см. табл. 4.5)													
Ti-Si(1)	3.23	0.22	3.61±0.20	3.25	0.25	3.04±0.13	3.22	0.16	3.61±0.12	3.26	3.77	3.26	3.77
Ca-Ti(1)	3.41	0.25	3.77±0.32	3.41	0.23	3.63±0.41	3.43	0.28	2.47±0.31	3.41	6.16	3.41	6.16
Ti-Ti(1)	3.55	0.08	7.76±0.57	3.55	0.12	3.10±1.09	3.56	0.09	4.46±0.63	3.55	5.70	3.55	5.81
Ti-O(2)	3.76	0.15	7.53±0.86	3.76	0.03	8.39±0.98	3.79	0.01	8.10±1.04	3.75	5.34	3.79	7.27
Ti-O(3)	3.89	0.15	9.51±1.33	3.91	0.10	6.16±0.50	3.88	0.16	4.81±1.67	3.89	8.86	3.91	7.86
Ca-Ca(1)	4.06	0.12	6.78±0.75	4.08	0.10	9.86±0.24	4.08	0.12	12.16±0.82	4.06	5.57	4.09	4.82

Среднее значение радиуса координационной сферы $r_{\text{Ti-O}(1)}$ в сфене, механоактивированном в мельнице с центробежным фактором 95g в течение 30 мин., соответствует значению, характерному для высокотемпературной фазы, как и в случае помола в мельнице с центробежным фактором 40 g (АГО-2).

В результате МА образца в течение 13.5 часов среднее значение радиуса сферы $\text{Ti-O}(1)$ уменьшается до значения, характерного для низкотемпературной фазы. При увеличении времени МА до 19.5 часов значение $r_{\text{Ti-O}(1)}$ составляет 1.78 Å (табл. 4.7). Число кислородных соседей атома Ti уменьшается в результате размола в течение 30 мин. на 25%, в течение 13.5 часов на 17% и в течение 19.5 часов на 10%, т.е. с возрастанием времени МА в мельнице с центробежным фактором 95 g число кислородных соседей Ti возрастает.

В механоактивированном в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 95 g образце на 2% уменьшается числа кислородных соседей вокруг атома кальция на расстоянии $r_{\text{Ca-O}(1)} = 2.44$ Å. Размол сфена в течение 13.5 и 19.5 часов приводит к увеличению радиуса координационной сферы $\text{Ca-O}(1)$ на ~ 0.05 Å по сравнению с таковым для кристаллов. Координационные числа $N_{\text{Ca-O}(1)}$ в механоактивированных в течение 13.5 и 19.5 часов образцах занижены на 18% и 25% соответственно, т.е. с возрастанием времени МА число кислородных соседей Ca уменьшается (табл. 4.7).

Радиус координационной сферы $\text{O-O}(1)$ в результате механоактивации не меняется. Координационное число $N_{\text{O-O}(1)}$ уменьшается в механоактивированном в мельнице с центробежным фактором 95 g в течение 30 минут образце на 17%. При МА в течение 13.5 ч. и 19.5 ч. оно практически совпадает с данными для кристаллов (табл. 4.7).

Числа атомов кремния на сфере $\text{Ca-Si}(1)$ и атомов кислорода на сфере $\text{O-O}(2)$ для механоактивированных образцов сфена совпадают в пределах погрешности с координационными числами $N_{\text{Ca-Si}(1)}$ и $N_{\text{O-O}(2)}$ для кристаллов.

Таким образом, МА в мельнице с центробежным фактором 95 g приводит к уменьшению кислородных соседей около атома Ti и Ca . Однако с увеличением

времени МА число соседей вокруг атома кальция увеличивается, а вокруг атома титана уменьшается.

4.4 Построение моделей структуры аморфно-кристаллического сфена

С целью анализа пространственного расположения атомов в области ближнего упорядочения механоактивированных образцов сфена, используя методику расчета теоретических картин рассеяния совокупностью разориентированных кластеров атомов, описанную в разделе 2.4, были выполнены расчеты кривых распределения интенсивности рассеяния и s -взвешенных интерференционных функций для одной элементарной ячейки и кластеров, полученных трансляцией элементарной ячейки обеих модификаций сфена (с пространственными группами $P2_1/a$ и $A2/a$).

4.4.1 Микросталлитная модель областей ближнего упорядочения в сфене, механоактивированном в АГО-2 в течение 30 минут

На рис. 4.8а приведены кривые интенсивности рассеяния, рассчитанные для одной элементарной ячейки сфена (кластер из 32 атомов: 4 атома Са, 4 атома Тi, 4 атома Si, 20 атомов О), в сравнении с экспериментальными кривыми для сфена, механоактивированного на воздухе в течение 30 мин. в мельнице с центробежным фактором 40 g (АГО-2).

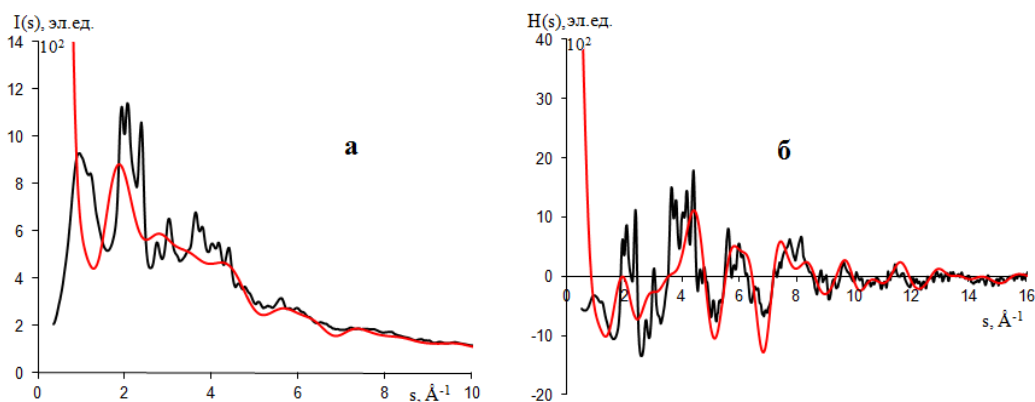


Рисунок 4.8 – а) Кривые распределение интенсивности рассеяния: — - экспериментальная и — - рассчитанная для кластера, состоящего из одной элементарной ячейки сфена; б) интерференционные функции $H(s)$

Из рис. 4.8 видно, что теоретически рассчитанная кривая для кластера размыта, т.е. порядок в расположении атомов в исследуемых образцах выше, чем в кластере, ограниченном одной элементарной ячейкой.

Для описания структуры сфена, механоактивированного в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 40 g, был подобран кластер размером 1a; 3b; 4c трансляций элементарной ячейки симметрии $P2_1/a$, содержащий 384 атома: 48 Ca, 48 Ti, 48 Si и 240 O.

Построение кластера производилось двумя способами, описанными в разделе 2.4. В первом случае строился кластер, размеры которого определяются трансляцией элементарной ячейки вдоль кристаллографических направлений X, Y, Z (рис. 4.9б). Во втором случае элементарная ячейка сдвигалась путем параллельного переноса вдоль оси z на 6.6 Å и вдоль оси y на 8.72 Å относительно первой элементарной ячейки (задаваемые расстояния лежали в пределах периодов элементарной ячейки) (рис. 4.9а).

Вторая модель вводилась исходя из того, что появление максимума при значении угла рассеяния 5.8° соответствует расстоянию ~ 7 Å между областями, в расположении которых имеет место корреляция.

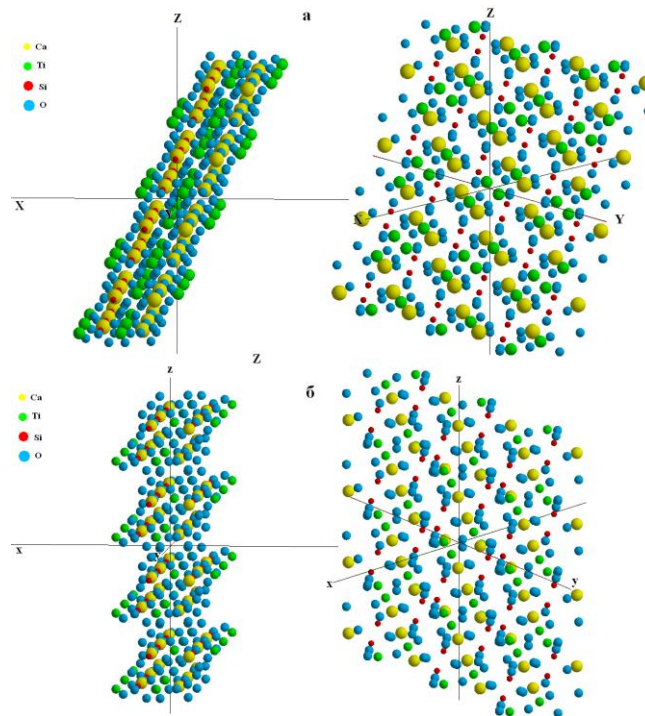


Рисунок 4.9 – Расположение атомов в кластерах размерами (1a; 3b; 4c) при двух различных ориентациях в пространстве: а) первый способ построения (трансляция элементарной ячейки), б) второй способ построения

Кривые $I(s)$ для соответствующих конфигураций в сравнении с экспериментальной кривой для механоактивированного в течение 30 минут образца сфена приведены на рис. 4.10.

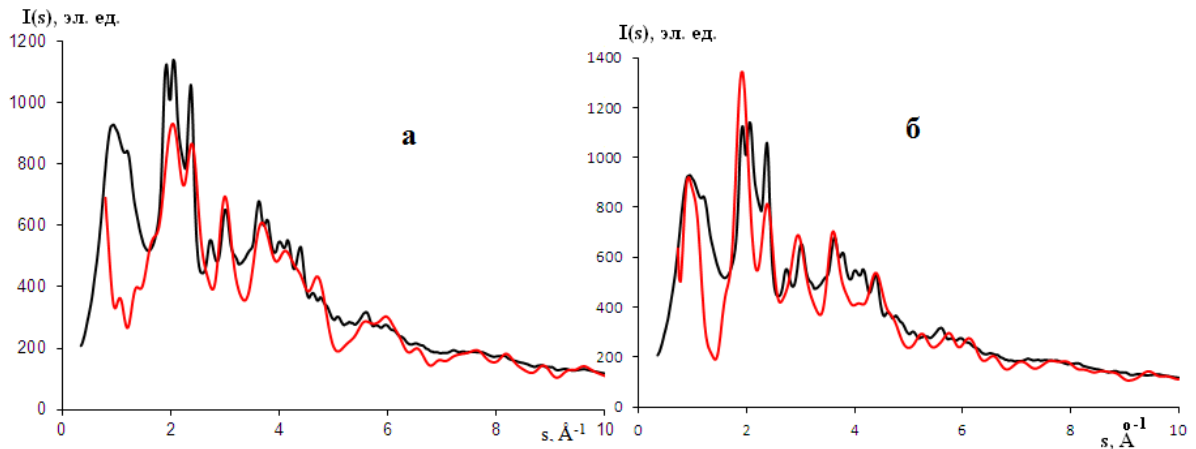


Рисунок 4.10 – Кривые распределения интенсивности рассеяния: — - экспериментальная и — - рассчитанная для кластеров, имеющих размеры (1а; 3б; 4с): а) первый способ построения (трансляция элементарной ячейки), б) второй способ построения

Из рис. 4.10 видно, что различие в построении кластера влияет на вид кривой $I(s)$ в области $s = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta \sim 5.8^\circ$). В случае кластера, полученного трансляцией элементарной ячейки вдоль кристаллографических осей X,Y,Z, размытый максимум в этой области на $I(s)$ не возникает. Профильный фактор недоверности в обоих случаях составил $R_p = 16 \%$.

Кроме того, осцилляции на кривых распределения интенсивности рассеяния, приведенных на рис. 4.10, не полностью описывают отражения от кристаллической фазы. В связи с этим, были построены кластеры различных размеров от 1а; 1б; 1с до 7а; 7б; 7с как трансляцией элементарных ячеек сфена вдоль кристаллографических осей X,Y,Z, так и путем вариации числа смещений вдоль каждого из трех направлений декартовых осей x, y и z.

Увеличение размера кластера вдоль осей y (Y) и z (Z) приводило лишь к росту максимумов, наблюдающихся на рис 4.10, а отражений, которые бы полностью описывали экспериментальную рентгенограмму, не возникало. При увеличении кластера вдоль оси x (X) размытый максимум диффузный максимум сужался и смещался в сторону меньших значений s.

Все линии на рентгенограмме, соответствующие кристаллической фазе, появляются на кривой рассеяния, рассчитанной для кластера размером 3а; 3б; 7с (2016 атомов), построенного путем трансляций элементарной ячейки симметрии $A2/a$ вдоль кристаллографических осей X, Y, Z (рис. 4.11). Профильный фактор недоверности составил $R_p = 30\%$, так как осцилляции на рассчитанных для моделей кривых более узкие и интенсивные, чем на экспериментальных кривых для механоактивированных образцов.

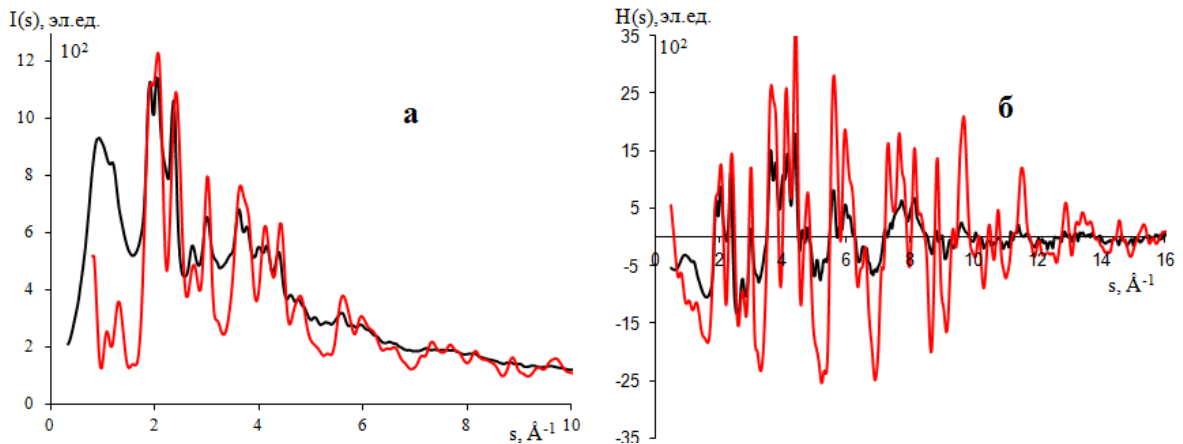


Рисунок 4.11 – а) Кривые распределение интенсивности рассеяния: — - экспериментальная и — - рассчитанная для кластера, размером 3а; 3б; 7с (2016 атомов), построенного путем трансляции вдоль кристаллографических осей X, Y, Z ; б) соответствующие им s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$

Указанный кластер был разупорядочен методом молекулярной динамики. В таблице 4.8 представлены значения параметров полуэмпирических потенциалов взаимодействия A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} (см. формулу (57)), которые были использованы в данной работе. Взаимодействие ионов металлов между собой и с кремнием считалось чисто кулоновским, так как непосредственного контакта электронных оболочек ионов в структуре нет.

Таблица 4.8 – Параметры короткодействующего потенциала и заряды ионов

Ион-ион	A , эВ	ρ , Å	C , эВ·Å	q_1	q_2
Ca-O [50]	1996.35	0.3189	26.57	+2	-2
Ti-O [108]	2272.741	0.2986	0.0	+4	-2
Si-O[50](ортосиликаты)	417.19	0.4297	0.0	+4	-2
O-O [109]	15123.6	0.2230	28.43	-2	-2

На рис. 4.12 теоретически рассчитанные для кластера 3а; 3б; 7с, построенного путем трансляции вдоль кристаллографических осей X, Y, Z , кривые $I(s)$ и $H(s)$ сравниваются с экспериментом.

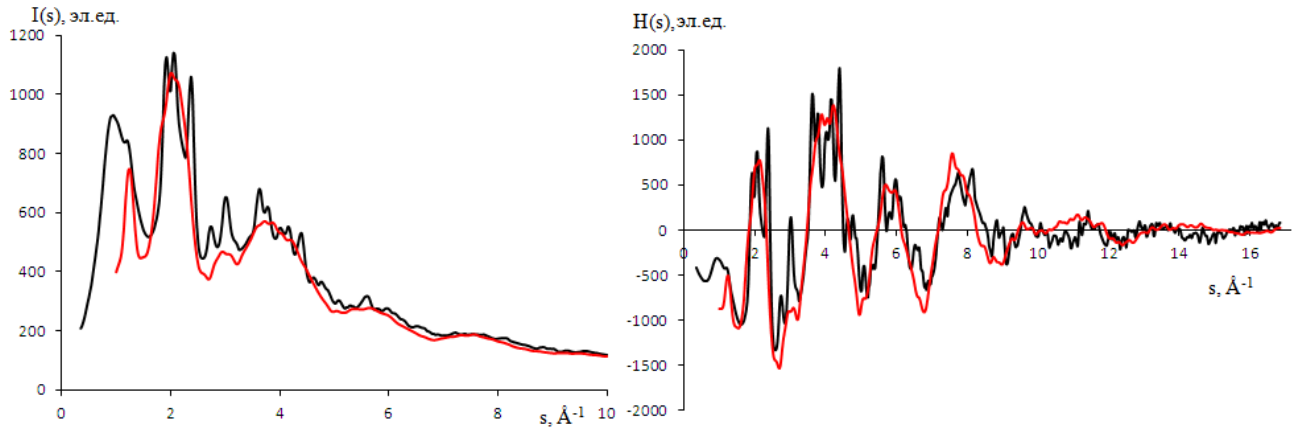


Рисунок 4.12 – а) Кривые распределение интенсивности рассеяния: — - экспериментальная и — - рассчитанная для кластера 3а; 3б; 7с (построен путем трансляции вдоль кристаллографических осей X,Y,Z), разупорядоченного молекулярной динамикой 2), б) соответствующие им s-взвешенные интерференционные функции H(s)

После релаксации кластера методом молекулярной динамики, кривая H(s) размывается, диффузный максимум в области $s = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$ не возникает. Профильный фактор достоверности составил $R_p = 15 \%$.

Атомная структура кластера до и после МДЭ приведена на рис. 4.13.

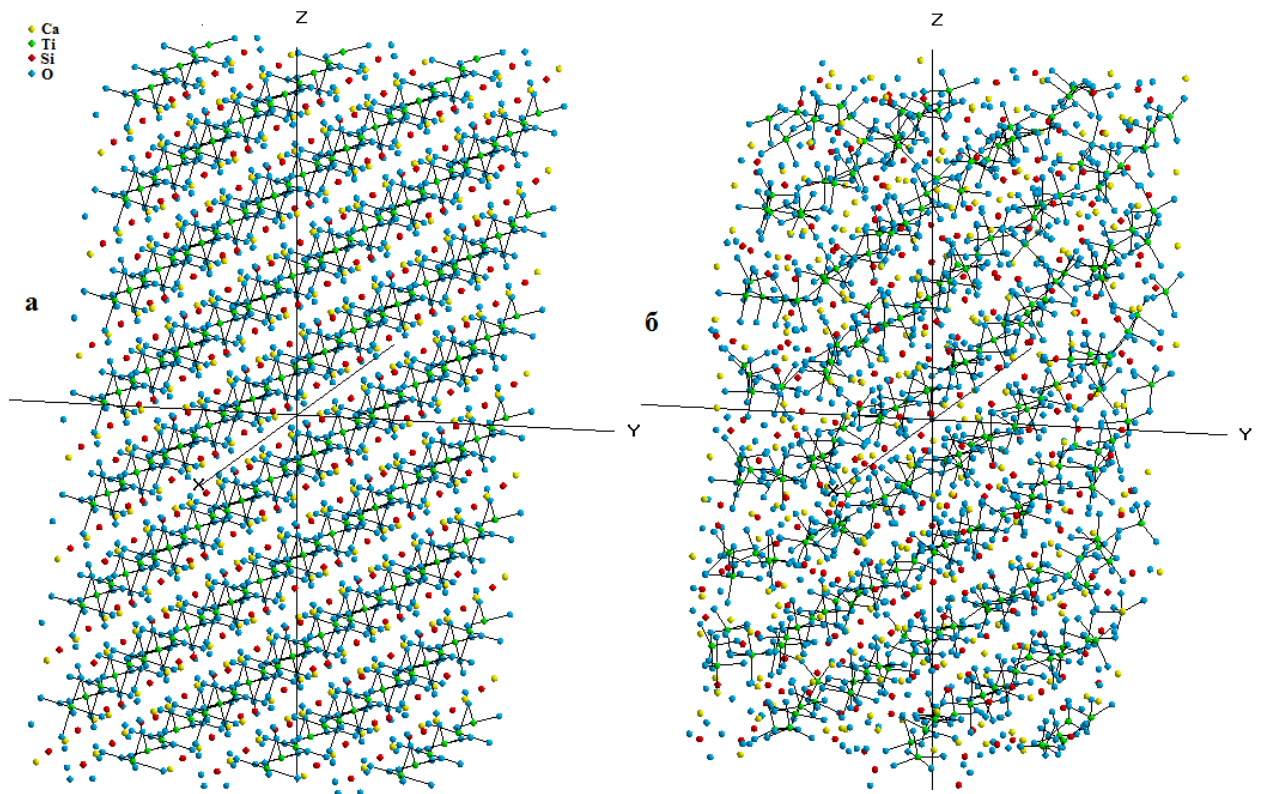


Рисунок 4.13 – Связи Ti-O в кластере 3а; 3б; 7с: а) до проведения МДЭ; б) после 50000 шагов МДЭ

Анализ кластера показал, что в конфигурации, разупорядоченной молекулярной динамикой, титан – кислородные цепочки сохраняются, однако координация атома Ti понижается: 131 из 253 атомов Ti окружены пятью атомами кислорода, 80 атомов Ti имеет координацию равную 6, на поверхности кластера встречаются атомы Ti с координацией 4 или 3. Данный результат согласуются с результатами расчета координационных чисел методом Финбака (раздел 4.3, табл. 4.6). Координация атомов Ca в разупорядоченном МД кластере равна: 3 - 12.65 % (32 атома Ca), 4 - 22.92% (58 атомов Ca), 5 - 24.51% (62 атома Ca), 6 - 18.58% (47 атомов Ca), 7 - 15.42% (39 атомов Ca.).

Таким образом, структура сфена, механоактивированного в течение 30 минут в центробежно-планетарной мельнице с центробежным фактором 40 g (АГО-2), удовлетворительно описывается моделью хаотически разориентированных кластеров размером 3a; 3b; 7c (2016 атомов), построенных путем трансляции вдоль кристаллографических осей X,Y,Z и разупорядоченных в результате МДЭ.

Максимум в области $s = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$, наблюдаемый на экспериментальной кривой интенсивности рассеяния механоактивированном в меднице с центробежным фактором 40 g сфеном, возникает на теоретически рассчитанной кривой только в случае модели, представляющей собой совокупность хаотически разориентированных кластеров размерами 1a; 3b; 4c, построенных путем смещения вдоль декартовых осей x,y,z. Кластер состоит из 384 атомов: 48 Ca, 48 Ti, 48 Si и 240 O.

4.4.2 Модель структуры сфена, механоактивированного в мельнице с центробежным фактором 95 g (Pulverisette 7) в течение 30 минут

Для описания структуры сфена, механоактивированного в мельнице с центробежным фактором 95 g (Pulverisette 7) в течение 30 минут, были сформированы кластеры различных размеров. На основании сравнения картин рассеяния, рассчитанных для моделей, с экспериментальной кривой была подобрана модель, представляющая собой механическую смесь кластеров фазы,

характеризующейся пространственной группой $A2/a$, с размерами $5a$; $4b$; $10c$ и $1a$; $1b$; $2c$ трансляций вдоль кристаллографических осей X, Y, Z .

Теоретическая кривая распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ рассчитывалась путем сложения 0.5 интенсивности рассеяния кластером размером $1a$; $1b$; $2c$, содержащим по 8 атомов Ca , Si , и Ti и 40 атомов O , и 0.5 интенсивности рассеяния кластером размером $5a$; $4b$; $10c$, содержащим по 800 атомов Ca , Si , и Ti и 4000 атомов O . Атомы в кластере $5a$; $4b$; $10c$ были смещены случайным образом с заданной дисперсией Гауссова распределения (0.1 \AA для атомов Ca , Si и O и 0.12 \AA для атомов Ti) от исходных положений вдоль осей x, y, z декартовой системы координат. Рассчитанные по формуле (59) для модели структуры значения условных концентраций составили: 50% - для кластера размером $5a$; $4b$; $10c$, 50% - для кластера размером $1a$; $1b$; $2c$.

Теоретически рассчитанные для модели кривые распределения $I(s)$ и $H(s)$ в сравнении с экспериментом приведены на рис. 4.14. Профильный фактор недоверности составил 6.9 %.

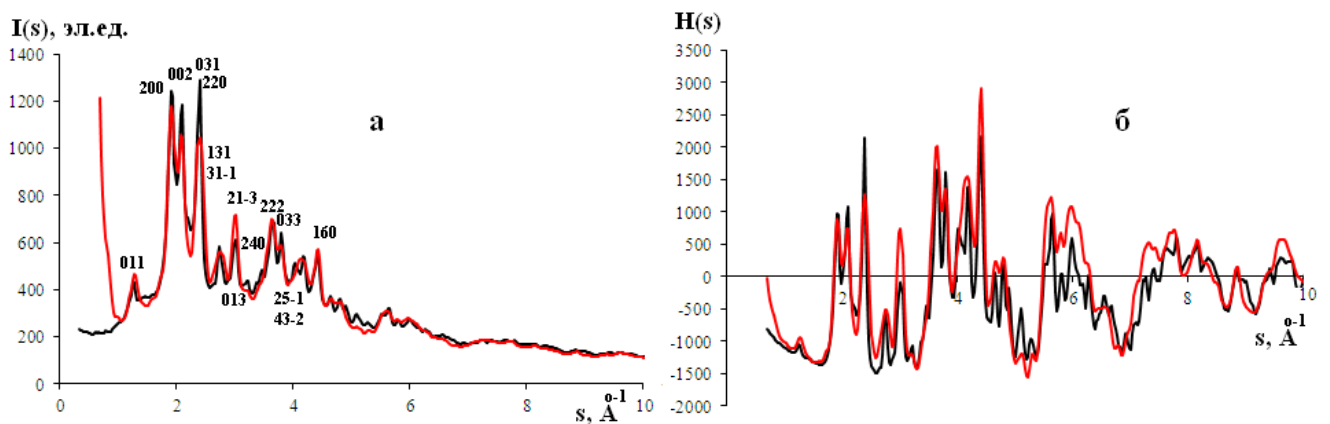


Рисунок 4.14 – а) Кривые распределение интенсивности рассеяния: — - экспериментальная и — - рассчитанная для механической смеси кластеров $1a$; $1b$; $2c$ и $5a$; $4b$; $10c$; б) соответствующие им s -взвешенные интерференционные функции

На рис. 4.15 представлены кластеры, из которых состоит модель механической смеси.

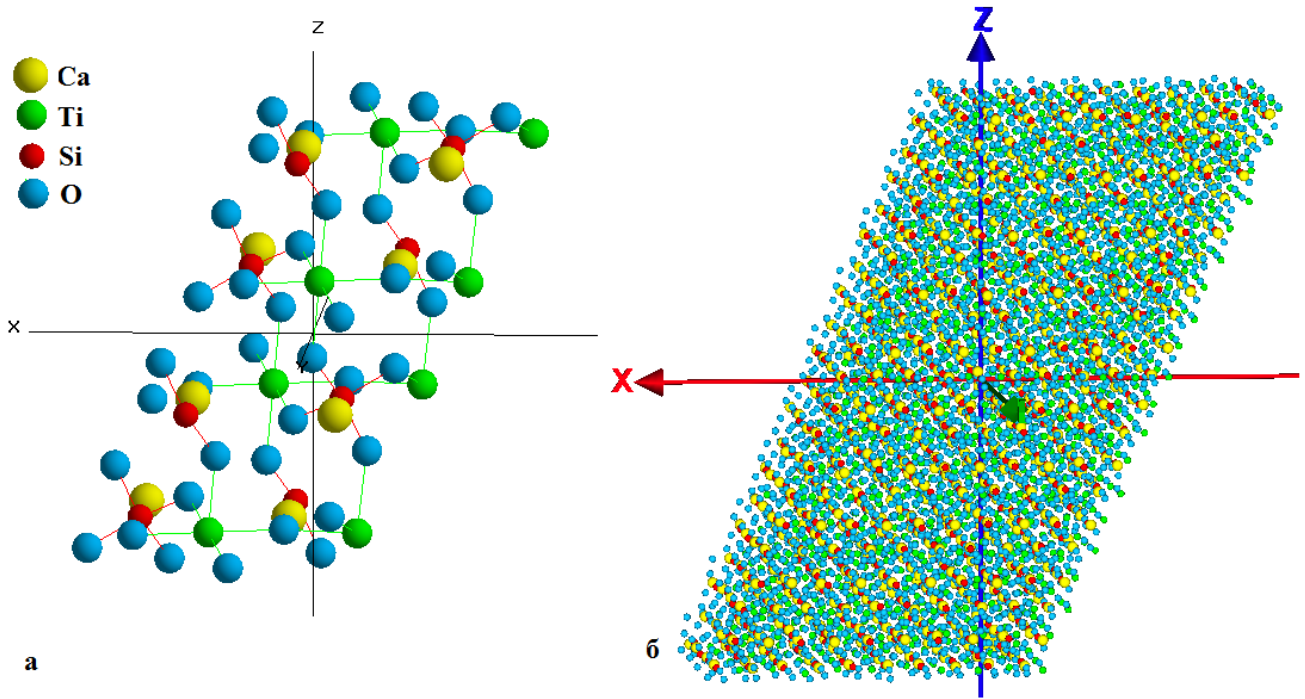


Рисунок 4.15 – Наноразмерные кластеры, входящие в модель механической смеси:
а) 1а; 1б; 2с (64 атома) и б) 5а; 4б; 10с (800 атомов)

Таким образом, модель механической смеси наноразмерных кластеров 1а; 1б; 2с и 5а; 4б; 10с (в последнем катионы были смещены случайным образом от исходных положений) удовлетворительно описывает структуру сфена, механоактивированного в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 95 g (Pulverisette 7). Различие в рассчитанных из эксперимента координационных числах (табл. 4.7) с соответствующими данными для кристаллических фаз обусловлено тем, что малость размеров кластеров приводит к большому числу граничных атомов с пониженной координацией, причем на границы попадают атомы Ti и Ca.

4.4.3 Моделирование структуры сфена, механоактивированного при центробежном факторе 95 g в течение 13.5 часов

В случае образца сфена, механоактивированного в течение 13.5 часов, экспериментальную кривую $I(s)$ удовлетворительно описывает теоретическая, рассчитанная как сумма 0.4 интенсивности рассеяния кластером размером 1а; 1б; 1с и 0.6 интенсивности рассеяния кластером размером 3а; 2б; 2с. В обоих случаях транслировалась элементарная ячейка фазы с пространственной группой

симметрии $A2/a$. Атомы в кластере $3a$; $2b$; $2c$ были смещены от исходного положения случайным образом с дисперсией Гауссова распределения 0.13 \AA . Рассчитанные для модели структуры значения условных концентраций составили: 50% - для кластера размером $1a$; $1b$; $1c$, 50% - для кластера размером $3a$; $2b$; $2c$.

Теоретически рассчитанные кривые $I(s)$ и $H(s)$ в сравнении с экспериментом приведены на рис. 4.16. Профильный фактор недостоверности составил 9.7 %.

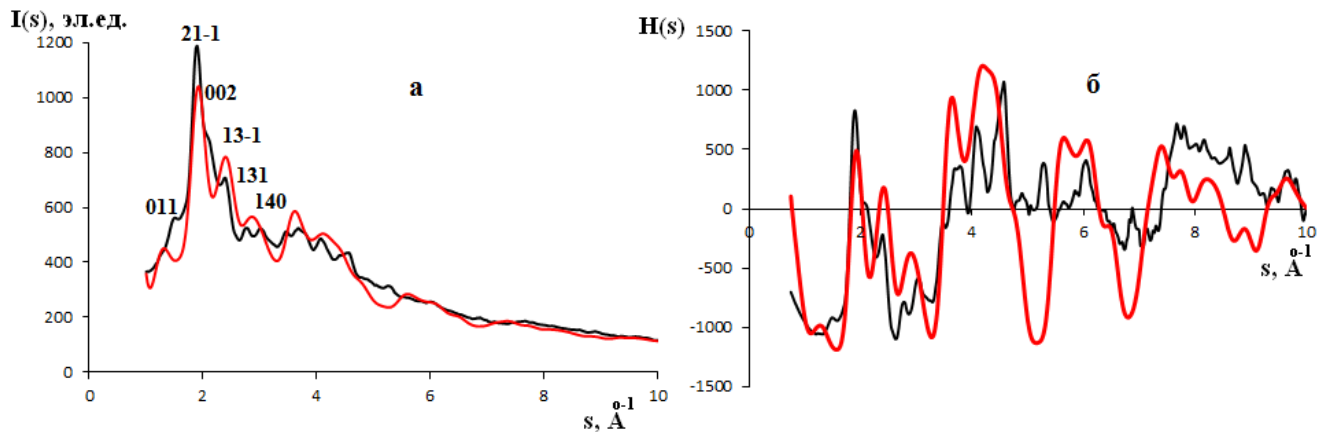


Рисунок 4.16 – а) Кривые распределение интенсивности рассеяния: — - экспериментальная и — - рассчитанная для механической смеси кластеров $1a$; $1b$; $1c$ и $3a$; $2b$; $2c$, $R_p = 9.7 \%$, б) соответствующие s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$

К уменьшению фактора недостоверности до 6.9 % привело увеличение дисперсии Гауссова распределения до 0.2 \AA и суммирование интенсивностей рассеяния кластерами в соотношении 0.5:0.5. Рассчитанные по формуле (59) для модели структуры значения условных концентраций составили: 50% - для кластера размером $1a$; $1b$; $1c$, 50% - для кластера размером $3a$; $2b$; $2c$.

Результаты сравнения теоретически рассчитанных кривых $I(s)$ и $H(s)$ с экспериментом приведены на рис. 4.17.

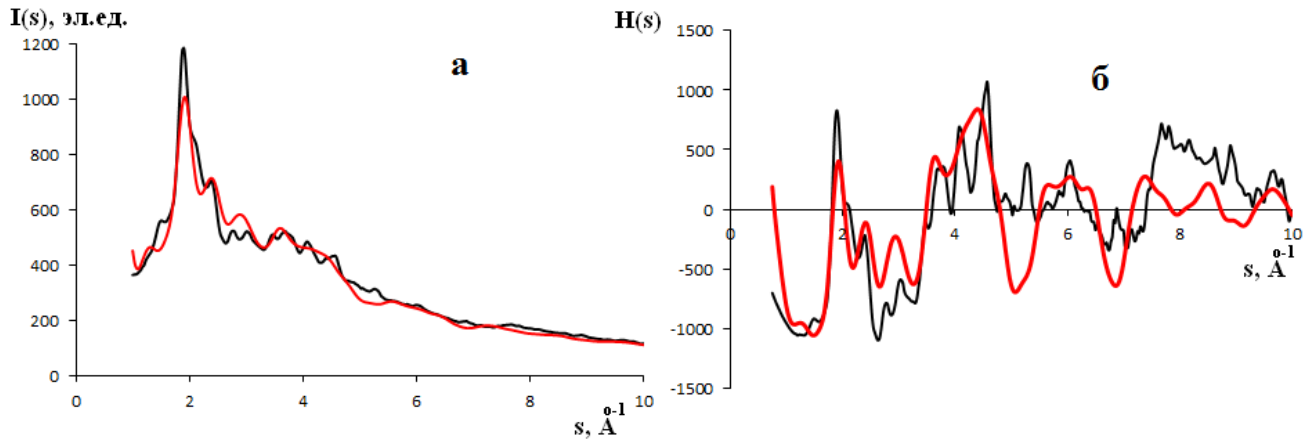


Рисунок 4.17 – а) Кривые распределение интенсивности рассеяния: — экспериментальные и — рассчитанные для смеси кластеров 1а; 1б; 1с и 3а; 2б; 2с, $R_p = 6.9\%$, б) соответствующие им s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$

Анализ рис. 4.16 и 4.17 показал, что увеличение случайного смещения атомов в кластере 3а; 2б; 2с до 0.2 \AA приводит к уменьшению высоты осцилляций на кривой $H(s)$. Однако в области $s > 5 \text{ \AA}^{-1}$ экспериментальная и теоретически рассчитанная кривые $H(s)$ различны. Кластеры, из которых состоит модель механической смеси, представлены на рис. 4.18.

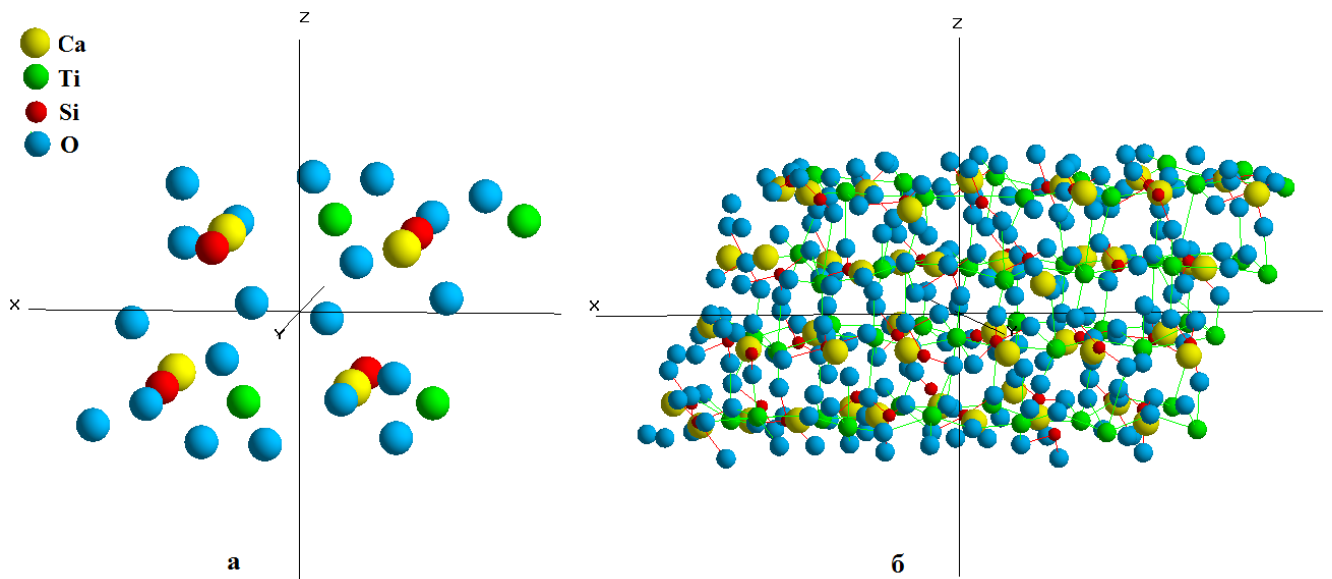


Рисунок 4.18 – Наноразмерные кластеры, входящие в модель механической смеси: а) 1а; 1б; 1с (32 атома) и б) 3а; 2б; 2с (384 атома)

Была проведена серия компьютерных экспериментов, в которых кластеры различных размеров разупорядочивались методом молекулярной динамики. Ниже приведены результаты одного из наиболее удовлетворительных вариантов.

Исходная конфигурация представляла собой кластер размером 4a; 2b; 2c трансляций элементарной ячейки сфена (пространственная группа A2/a), включающий в себя 512 атомов: 64 атома Ca, 64 атома Ti, 64 атома Si и 320 атомов O.

На рис. 4.19 приведены интенсивности рассеяния $I(s)$ и s -взвешенной интерференционной функции $H(s)$, рассчитанные для модели, состоящей из совокупности разориентированных кластеров, имеющих размер 4a; 2b; 2c, в сравнении с соответствующими кривыми для сфена, механоактивированного в течение 13.5 часов в мельнице с центробежным фактором 95 g. Профильный фактор недоверности составил $R_p = 20\%$.

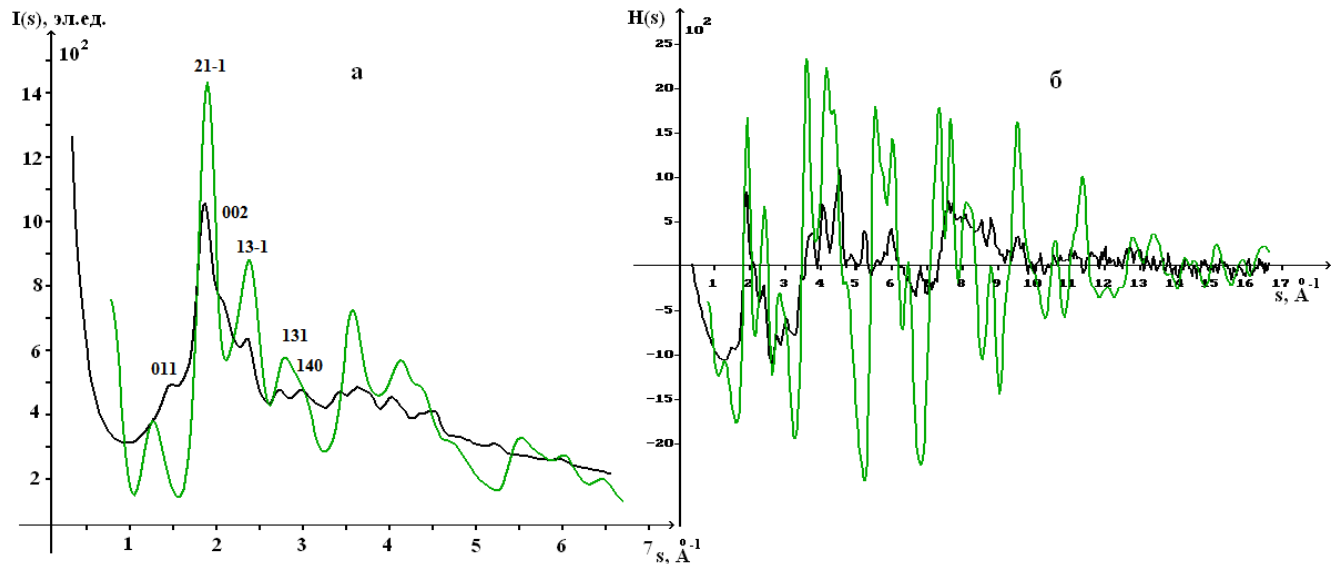


Рисунок 4.19 – а) Кривые распределение интенсивности рассеяния $I(s)$: — эксперимент и — модель; б) s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$

На рис. 4.19 кривая $I(s)$, рассчитанная для модели, осциллирует около размытой экспериментальной кривой. Данный кластер разупорядочивали методом молекулярной динамики. Условия МДЭ были те же, что и при моделировании сфена, механоактивированного при центробежном факторе 40 g (АГО-2) в течение 30 минут. После 60000 шагов молекулярно-динамического эксперимента система достигла равновесного состояния. График зависимости потенциальной энергии от числа шагов приведен на рис. 4.20.

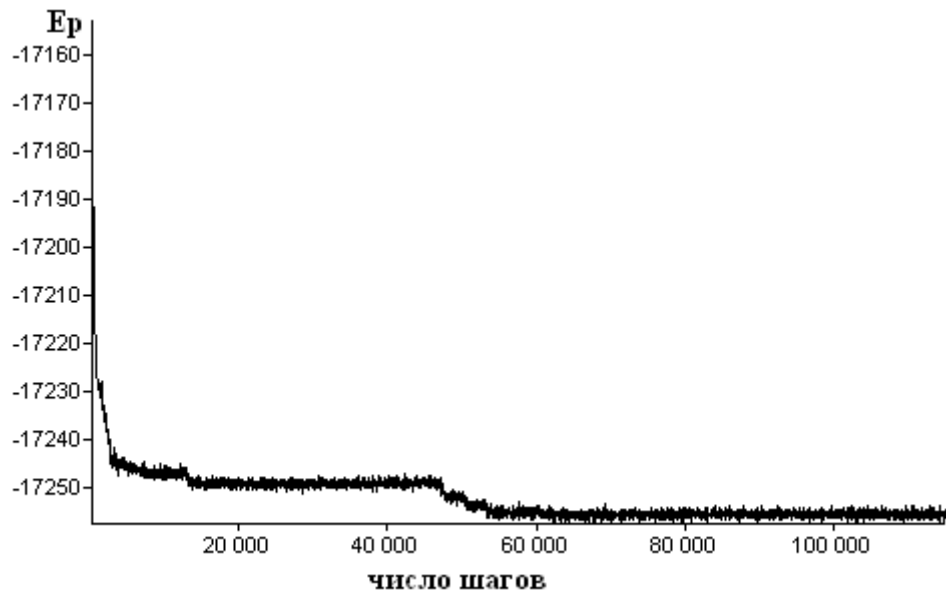


Рисунок 4.20 – График зависимости потенциальной энергии от числа шагов

На рис. 4.21 приведена кривая $I(s)$, рассчитанная для модели 4а; 2b; 2с трансляций, разупорядоченной в процессе МДЭ в сравнении с экспериментальной кривой. Профильный фактор достоверности после составил $R_p = 16\%$.

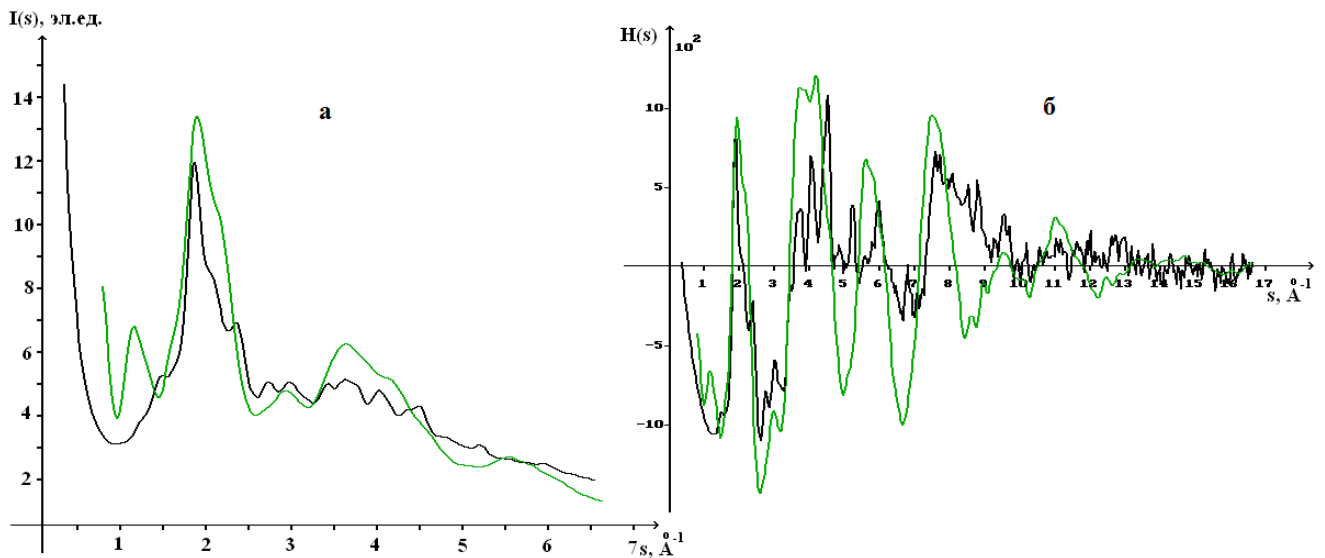


Рисунок 4.21 – а) Кривые распределение интенсивности рассеяния кластером 4а; 2b; 2с после 115000 шагов МДЭ; б)соответствующие им s-взвешенные интерференционные функции $H(s)$; — - эксперимент и — - модель

Из анализа рис. 4.21 видно, что использование метода молекулярной динамики для разупорядочивания кластера 4а; 2b; 2с привело к некоторому

улучшению соответствия экспериментальной и теоретически рассчитанной кривых рассеяния. Тем не менее, на теоретически рассчитанной кривой $I(s)$ первый диффузный максимум смещен и не совпадает по высоте с таковым, наблюдаемым на экспериментальной кривой (рис. 4.21).

На рис. 4.22 представлена атомная структура кластера 4а; 2b; 2с до и после 115000 шагов МДЭ.

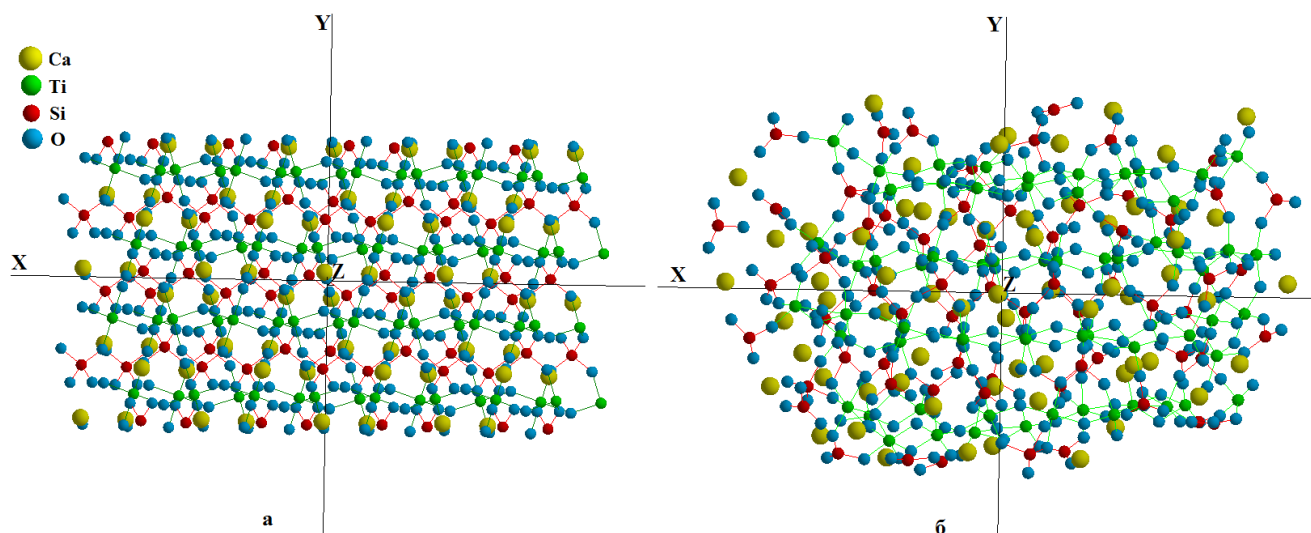


Рисунок 4.22 – Атомная структура кластера 4а; 2b; 2с: а) до МДЭ; б) после 115000 шагов МДЭ; — связи Ti-O; — связи Si-O

Анализ структуры кластера, разупорядоченного молекулярной динамикой, показал, что титан-кислородные цепочки сохраняются, среднее координационное число атома Ti равно 5.25. Атомы кальция окружены от 7-ми до 5-ти атомами кислорода. Координация атомов Ca в разупорядоченном МД кластере равна: 3 – 28.13% (18 атомов), 4 – 21.88% (14 атомов), 5 – 17.19% (11 атомов), 6 - 18.75% (12 атомов.), 7 – 10.94% (7 атомов), 8 – 3.13 % (2 атома).

Следовательно, наилучшим результатом построения модели структуры сфена, механоактивированного в течение 13.5 часов в мельнице с центробежным фактором 95 g (Pulverisette 7), является механическая смесь кластеров размерами 1а; 1b; 1с и 3а; 2b; 2с, причем атомы в кластере 3а; 2b; 2с смещены от исходных положений случайным образом с дисперсией Гауссова распределения, равной 0.2 Å.

Таким образом, установлено, что структура сфена, механоактивированного в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 40 g (АГО-2),

удовлетворительно описывается моделью хаотически разориентированных кластеров размерами 3a; 3b; 7c (2016 атомов), построенных путем трансляции вдоль кристаллографических осей X,Y,Z и разупорядоченных в результате МДЭ.

Механоактивация сфена в течение 30 минут в Pulveresette 7, центробежный фактор которой вдвое выше (95 g), приводит к образованию механической смеси наноразмерных кластеров двух размеров: 1a; 1b; 2c и 5a; 4b; 10c, причем в последнем атомы смещены случайным образом от исходных положений с дисперсией Гауссова распределения равной 0.1-0.12 Å. Корреляции в расположении слоев в кластере не наблюдается.

Увеличение времени размолла при 95 g до 13.5 часов приводит к уменьшению размеров кластеров до 1a; 1b; 1c и 3a; 2b; 2c. Атомы в кластере 3a; 2b; 2c смещены от исходных положений случайным образом с дисперсией Гауссова распределения, равной 0.2 Å.

Однако рентгеновский эксперимент показывает, что при размолле сфена в мельнице с центробежным фактором 40 g в образцах возникает корреляция в расположении областей упорядочения. Показано, что появление максимума на кривой рассеяния в области угла $2\theta_{Cu} \sim 5.8^\circ$ связано с корреляцией в расположении слоев в кластере, построенным путем параллельного переноса элементарных ячеек вдоль декартовых осей координат.

Глава 5. Результаты исследования механоактивированного диопсида

Как уже указывалось в разделе 1.1.3, диопсид относится к классу цепочечных силикатов. Основу его структуры составляют цепи кремнекислородных тетраэдров SiO_4 , связанные между собой атомами кальция и магния. Механоактивация природного диопсида проводилась в модифицированном виброистирателе 75Т-ДРМ

5.1 Уточнение структурных характеристик кристаллического диопсида

На рис. 5.1 приведена начальная область рентгенограммы исходного диопсида, полученная на $\text{CuK}\alpha$ излучении.

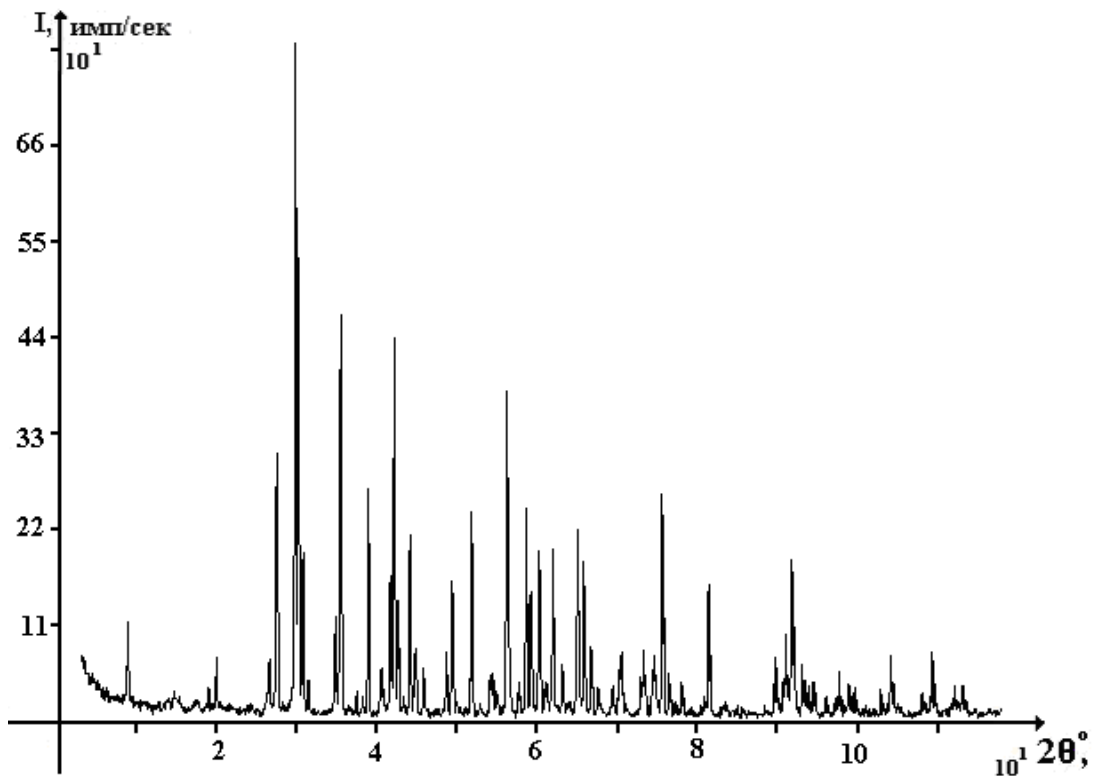


Рисунок 5.1 – Рентгенограмма исходного диопсида

Поскольку в исходном порошке присутствовали крупные кристаллы, уточнение структурных характеристик проводили для образца, размолотого в течение 6 часов на воздухе (рис. 5.2).

При уточнении структуры порошка методом Ритвельда в качестве исходных значений координат атомов и тепловых параметров использовались данные работы [29]. Однако наилучшего совпадения экспериментальной и рассчитанной по уточненным значениям координат кривых распределения интенсивности удалось достичь после замены 3% Mg на Fe.

На рис. 5.2 приведен графический результат уточнения.

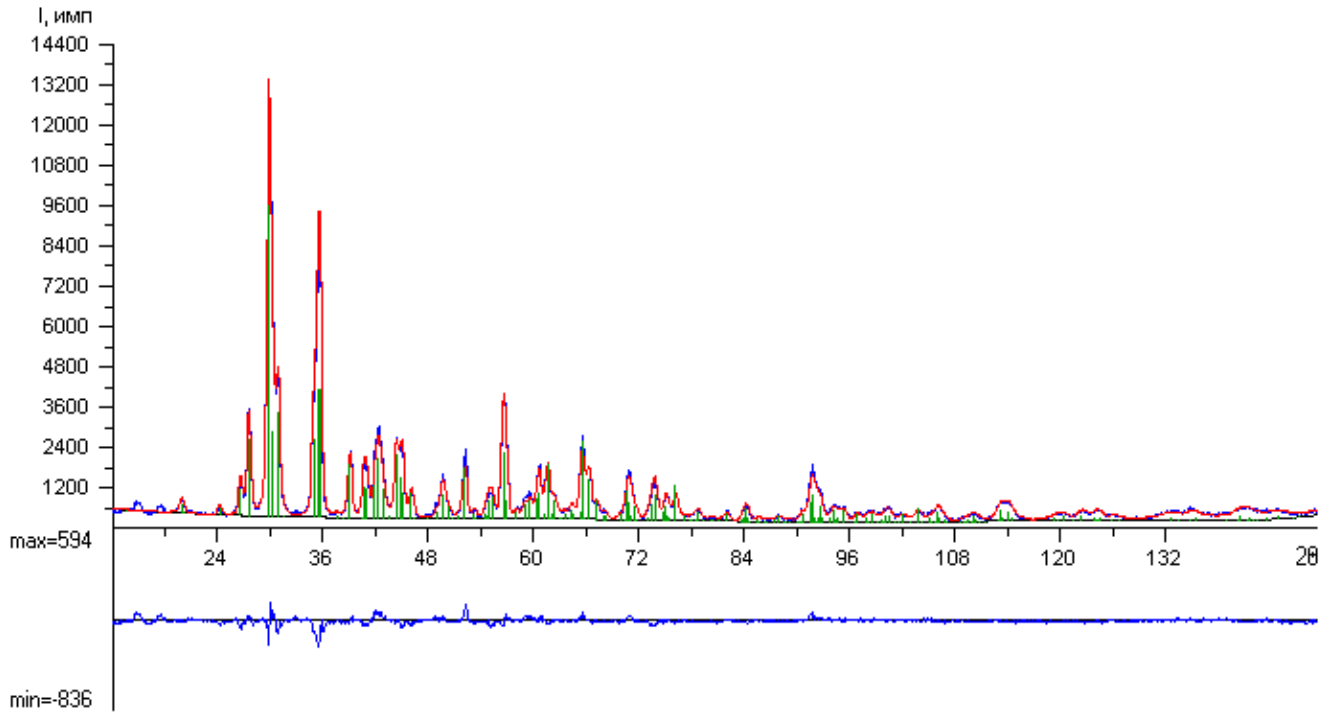


Рисунок 5.2 – Дифрактограммы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ после 6 часов размола - — (вверху); модели - — (внизу), значения профильного и брэгговского R-факторов: $R_{\text{wp}} = 7.86\%$, $R_p = 6.16\%$

Уточненные значения периодов элементарной ячейки диопсида и угол моноклинности β несколько выше, чем таковые в работе [29] (табл. 3.18).

Таблица 5.1 - Результаты уточнения периодов элементарной ячейки и угла моноклинности диопсида, размолотого в течение 6 часов

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	a, Å	b, Å	c, Å	β , °
Данная работа	9.756(8)	8.922(3)	5.259(2)	105.83(3)°
Лит. данные [29]	9.745(4)	8.899(5)	5.251(5)	105.63(6)

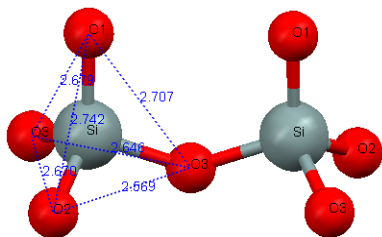
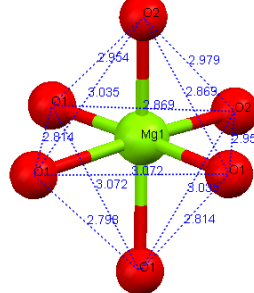
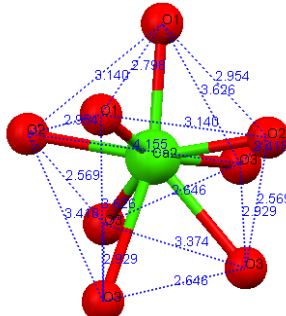
Различие в исходных [29] и уточненных значениях координат не выходит за пределы 3-го знака (табл. 5.2).

Таблица 5.2 - Исходные [29] и уточненные значения координат атомов, заселенность атомов в элементарной ячейке исследованного образца диопсида и значения изотропных параметров В

атом	q	x/a [29]	x/a данная работа	y/b [29]	y/b данная работа	z/c [29]	z/c данная работа	$B_{iso}, (\text{Å}^2)$ [29]	Данная работа $B_{iso}, (\text{Å}^2)$
Si	1.0	0.2862(1)	0.2867(7)	0.0933(1)	0.0926(8)	0.2293(1)	0.2301(4)	0.228(7)	0.275(8)
O1	1.0	0.1156(1)	0.1151(6)	0.0873(1)	0.0890(1)	0.1422(2)	0.1393(6)	0.33(2)	0.22(4)
O2	1.0	0.3611(1)	0.3619(6)	0.2500(1)	0.2501(8)	0.3180(3)	0.3196(9)	0.46(2)	0.53(3)
O3	1.0	0.3505(1)	0.3502(2)	0.0176(1)	0.0165(5)	0.9953(2)	0.9969(7)	0.39(2)	0.42(7)
Mg	0.97	0.	0.	0.9082(1)	0.9068(4)	0.25	0.25	0.26(1)	0.11(1)
Fe	0.03	0.	0.	0.9082(1)	0.9068(4)	0.25	0.25	-	0.11(1)
Ca	1.0	0.	0.	0.3015(1)	0.3011(1)	0.25	0.25	0.514(7)	0.56(3)

В таблице 5.3 приведены межатомные расстояния, рассчитанные по уточнённым координатам исходного образца и по литературным данным [29] для диопсида.

Таблица 5.3 – Длины связей (Å) Si-O, Ca-O и Mg-O рассчитанные по уточнённым значениям координат атомов в сравнении с данными [29]

Атомы	r, Å [29]	r, Å данная работа	Атомы	r, Å [29]	r, Å данная работа	
Si-O1	1.602(2)	1.611(2)	O1-O2	2.735(2)	2.742(2)	
Si-O2	1.585(1)	1.594(8)	O1-O3	2.678(2)	2.679(2)	
Si-O3	1.631(5)	1.662(5)	O1-O3	2.965(3)	2.707(2)	
Si-O3	1.650(5)	1.681(3)	O2-O3	2.658(2)	2.670(2)	
			O2-O3	2.570(2)	2.569(2)	
			O3-O3	2.644(3)	2.646(2)	
(2)Mg-O1	2.115(1)	2.144(6)	O1-O1	2.781(3)	2.798(2)	
(2)Mg-O1	2.065(3)	2.049(7)	O2-O2	2.981(3)	2.979(2)	
(2)Mg-O2	2.050(1)	2.042(9)	O1-O2	3.013(2)	3.035(3)	
			(2)O1-O1	3.051(3)	3.072(2)	
			(2)O1-O2	2.878(3)	2.869(3)	
			(2)O1-O2	2.979(3)	2.954(3)	
(2)Ca-O1	2.360(1)	2.353(4)	(2)O1-O1	2.813(3)	2.814(2)	
(2)Ca-O2	2.353(3)	2.341(1)				
(2)Ca-O1	2.561(2)	2.557(5)				
(2)Ca-O2	2.717(1)	2.739(1)				

Анализ таблицы показал, что расстояния Si-O(1) и Si-O(2) совпадают с таковыми в работе [29], а расстояния Si-O(3) на 0.03\AA ниже, чем в природном диопсиде, исследованном в [29]. Кислород O3 связывает между собой 2 атома кремния (рис. в табл. 5.3). В MgO_6 октаэдре значение длины связи Mg-O1 выше в исследуемом диопсиде на 0.03\AA по сравнению с таковым для диопсида в работе [29]. Расстояния Mg-O1 и Mg-O2 в пределах погрешности совпадают с литературными данными [29]. В кальциевом полиэдре значения четырех длин связи Ca-O1 совпадают с таковыми для природного диопсида [29]. Две связи Ca-O(2) на 0.01\AA короче, а две Ca-O(2) 0.02\AA длиннее по сравнению с данными, приведенными в [29].

Таким образом, исходный порошок диопсида содержит 3 ат.% железа.

5.2 Определение характеристик ближнего порядка механоактивированного диопсида

Для расчета характеристик ближнего порядка регистрация дифракционных картин механоактивированных образцов диопсида проводилась на MoK_α излучении в геометрии «на отражение» до значения длины дифракционного вектора 14\AA^{-1} .

На рис. 5.3 приведены начальные области кривых распределения интенсивности рассеяния (до 7\AA^{-1}) механоактивированными образцами диопсида.

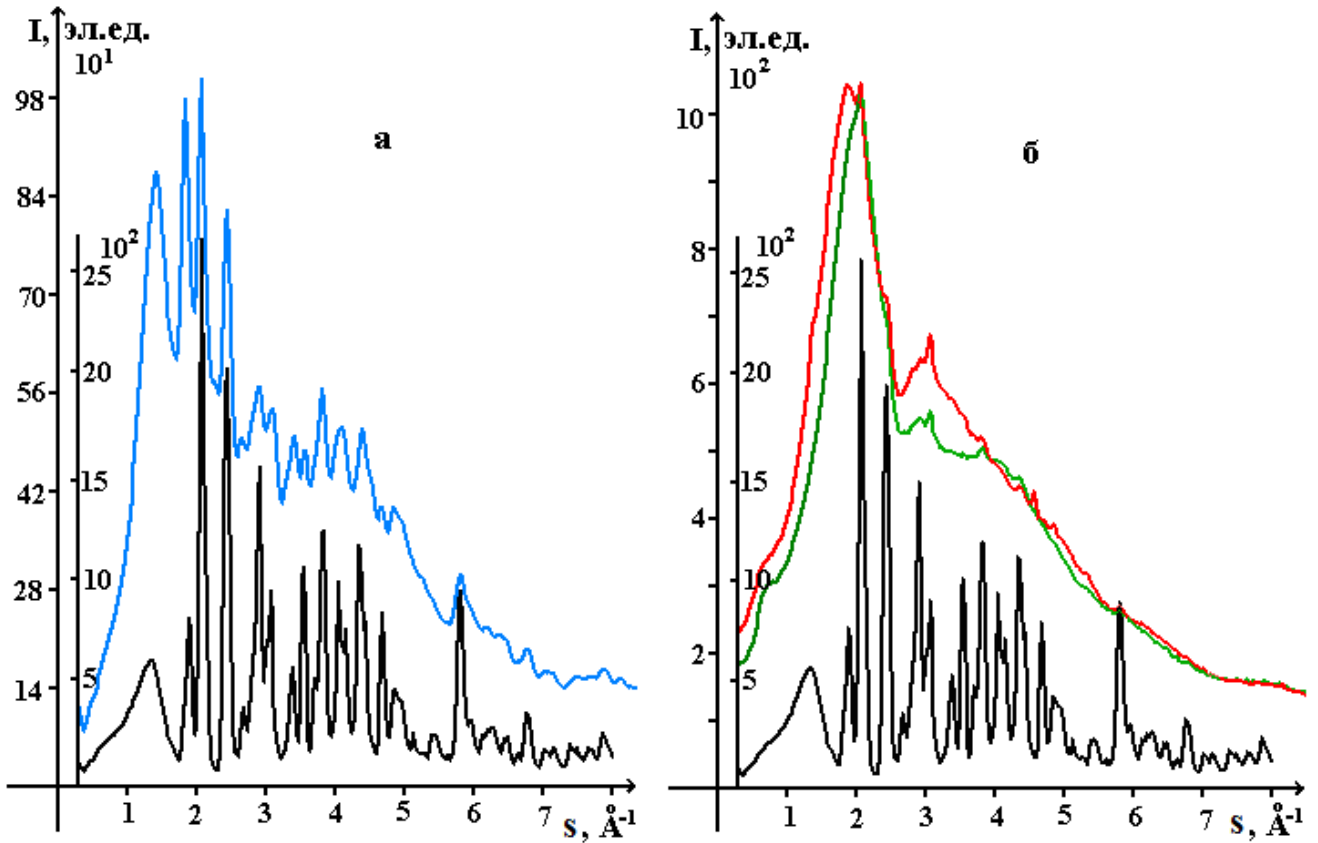


Рисунок 5.3 – Рентгенограммы механоактивированных образцов диопсида: — - 6 часов в воздухе а) — 36 часов в воздухе; б) — 65 часов в CO_2 ; — 65 часов в воздухе

Из рис. 5.3 видно, что при МА в течение 6 часов на рентгенограмме диопсида в области s от 0.6 до 1.7 \AA^{-1} ($2\theta_{\text{Mo}}$ от 4° до 11°) появляется четко выраженный диффузный максимум. В остальном данная рентгенограмма имеет вид, характерный для неразмолотого диопсида (рис. 5.3 б).

После МА диопсида в течение 36 часов диффузный максимум ($2\theta_{\text{Mo}}$ от 4° до 11°) резко возрастает по интенсивности (рис. 5.3 а). Вся рентгенограмма размывается, но на ней сохраняются слабые и размытые отражения от кристаллической фазы. Оцененное по интегральным интенсивностям количество кристаллической фазы составило 11 %.

МА диопсида в течение 65 часов, как в атмосферах углекислого газа, так и на воздухе, приводит к тому, что рентгенограммы имеют вид, характерный для аморфного материала со следами отражений от кристаллической составляющей (рис. 5.3 б). Первый диффузный максимум захватывает область от 0.6 до 2.5 \AA^{-1} .

МА в различных атмосферах в течение 65 часов приводит к различному виду рентгенограмм (рис. 5.3 б), выражающемуся в основном, в смещении 1-го максимума в сторону меньших углов на рентгенограмме образца, механоактивированного в течение 65 часов в CO_2 . Это смещение в общем, результат уменьшения размытия в сторону малых углов, т.е. уменьшение вклада максимума, появляющегося на рентгенограммах после 6 и 36 часов размола в области s от 0.6 до 1.7 \AA^{-1} .

Кривые распределения s -взвешенной интерференционной функции $H(s)$, рассчитанной для всех механоактивированных образцов приведены на рис. 5.4.

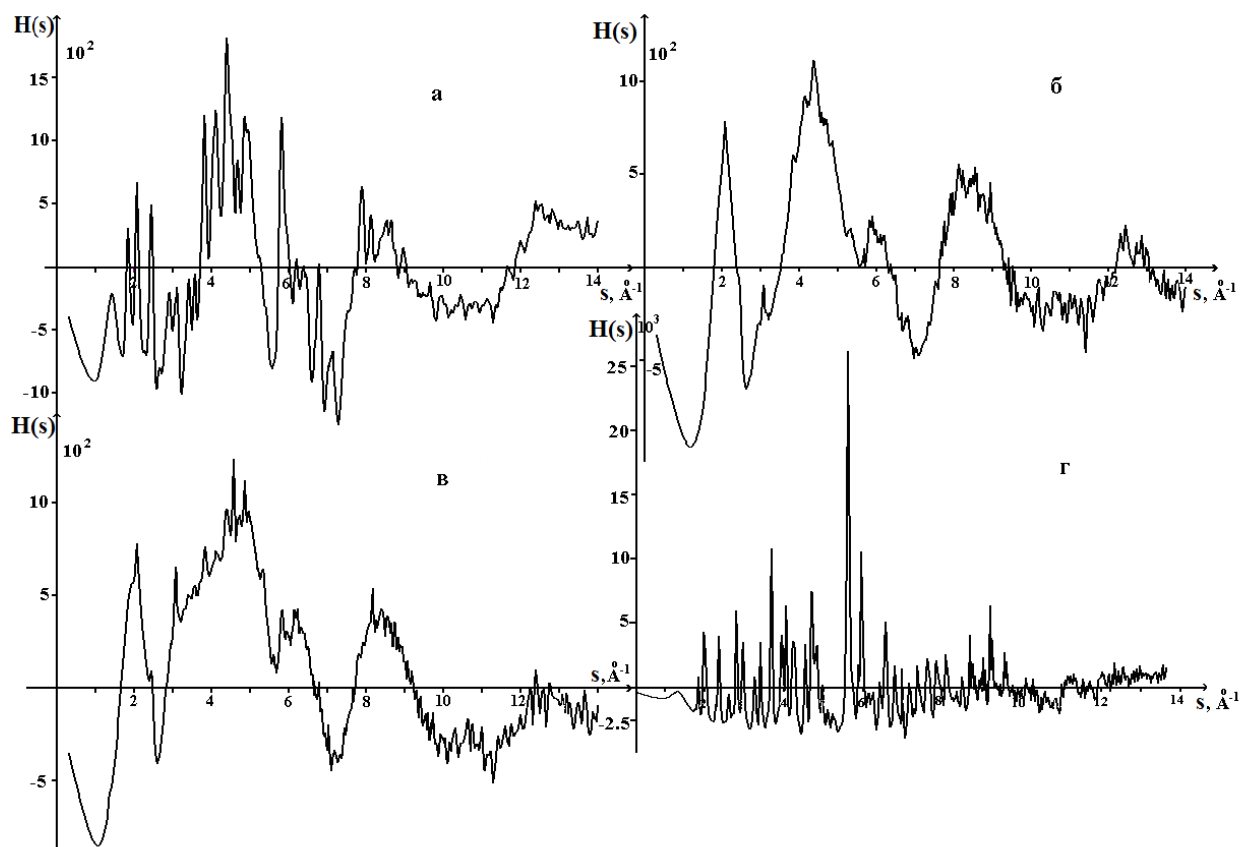


Рисунок 5.4 – s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$, рассчитанные из дифракционных картин, полученных на излучении MoK_α , для механоактивированных образцов диопсида: а) 36 часов на воздухе; б) 65 часов на воздухе; в) 65 часов в CO_2 ; г) 6 часов на воздухе

Из рис. 5.4 следует, что амплитуды осцилляций на кривых $H(s)$ уменьшаются по мере увеличения степени аморфизации диопсида при МА.

Для расчёта характеристик ближнего порядка: радиусов и размытий координационных сфер и координационных чисел использовались кривые рассеяния, нормированные на состав $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$.

Кривые распределения парных функций $D(r)$ для всех исследованных образцов диопсида размыты, максимумы перекрываются, ложные пики наблюдаются в области от 0 до 1 Å (рис. 5.5).

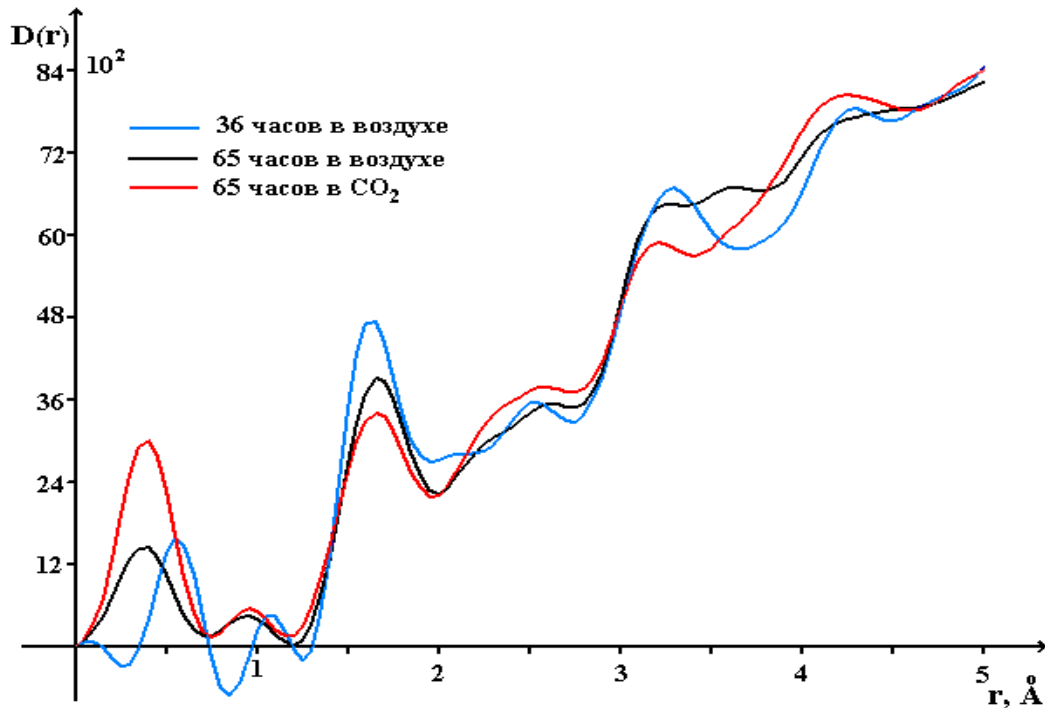


Рисунок 5.5 – Кривые распределения парных функций $D(r)$ для всех исследованных образцов диопсида

Наличие ложных деталей в области r до первого максимума на экспериментальных кривых $D(r)$ (рис. 5.5) может быть связано либо с микропоглощением в образце, либо с отклонением плоскости образца от оси гониометра. Кроме того, известно, что появление ложных пиков связано с эффектом обрыва [110-112], со случайными выбросами в отдельных точках кривых распределения интенсивности рассеяния и систематическими ошибками эксперимента и расчета [98, 113]. В частности, недостаточно корректным учетом комптоновского рассеяния. Уорреном был предложен метод устранения ошибок в кривой $D(r)$ путём вычитания из неё функции $\delta D(r)$:

$$\delta D(r) = A \cdot \exp[-B \cdot r^2] \cdot \sin(r + D), \quad (60)$$

где A, B, C, D- параметры, подбираемые при аппроксимации функцией $\delta D(r)$ области ложных пиков кривой $D(r)$. Однако более эффективным оказывается метод обратного Фурье-преобразования. Он заключается в том, что из экспериментальной кривой $D(r)$ рассчитывается кривая $H_F(s)$ по формуле:

$$H_F(s) = \int_0^{r_{\max}} [D(r) - D_0(r)] \sin(sr) dr \quad (61)$$

Интегрирование в (61) должно проводиться в пределах по r от 0 до бесконечности, однако затухание осцилляций экспериментальных кривых $D(r)$ относительно прямой $2\pi^2 r_e \sum Z_j$ после некоторого значения r , определяющего дальностью корреляции в аморфных веществах, позволяет ограничить верхний предел интегрирования конкретным значением r_{\max} . В данном случае r_{\max} принималось равным 19.9 \AA .

На рис. 5.6 представлены кривые распределения s -взвешенной интерференционной функции $H(s)$, рассчитанной для всех размолотых образцов, и $H_F(s)$ сглаженные обратным Фурье-преобразованием. Видно, что в области $s > 10 \text{ \AA}^{-1}$ кривая $H_F(s)$ осциллирует около нуля.

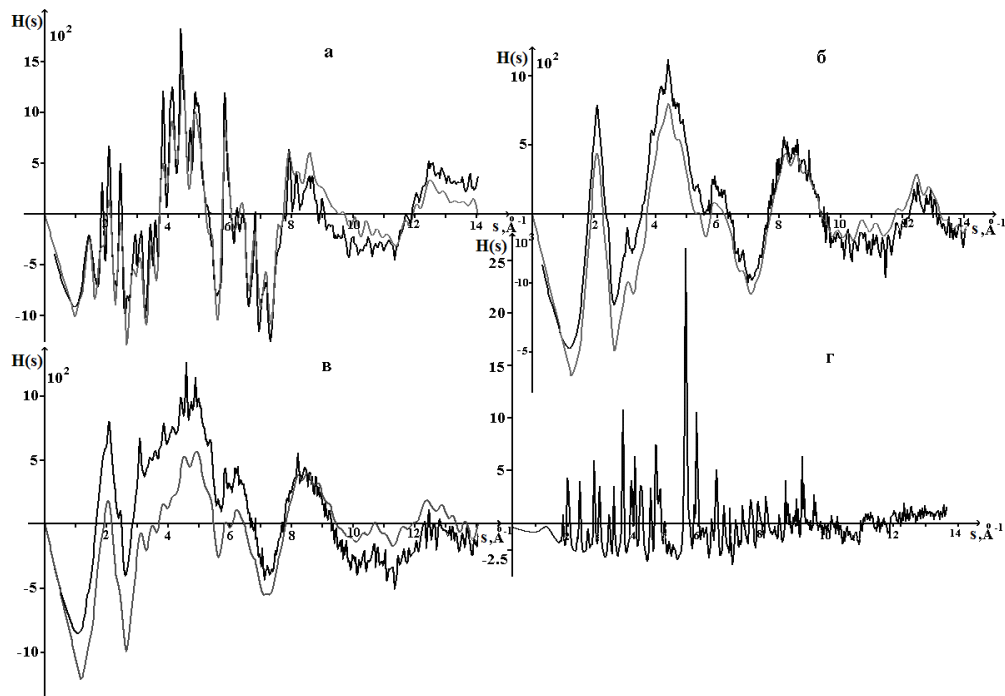


Рисунок 5.6 – s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$ для механоактивированных образцов диопсида - **—** и $H_F(s)$ сглаженные обратным Фурье-преобразованием - **- - -**: а) 36 часов на воздухе; б) 65 часов на воздухе; в) 65 часов в CO_2 ; г) для кристаллического диопсида

Из полученных в результате обратного Фурье-преобразования кривых распределения s -взвешенной интерференционной функции рассеяния $H(s)$ рассчитывались кривые распределения парных функций $D_F(r)$:

$$D_F(r) = 2\pi^2 \rho_{\text{эл}} \sum_{j=1}^m Z_j + \int_0^{s_{\text{max}}} H_F(s) \sin(sr) ds \quad (62)$$

На рис. 5.7 – 5.8 показаны кривые распределения парных функций $D_F(r)$, рассчитанные из $H_F(s)$ и экспериментальные $D(r)$ для механоактивированных в течение 36 часов на воздухе и в течение 65 часов на воздухе и в CO_2 образцов диоксида.

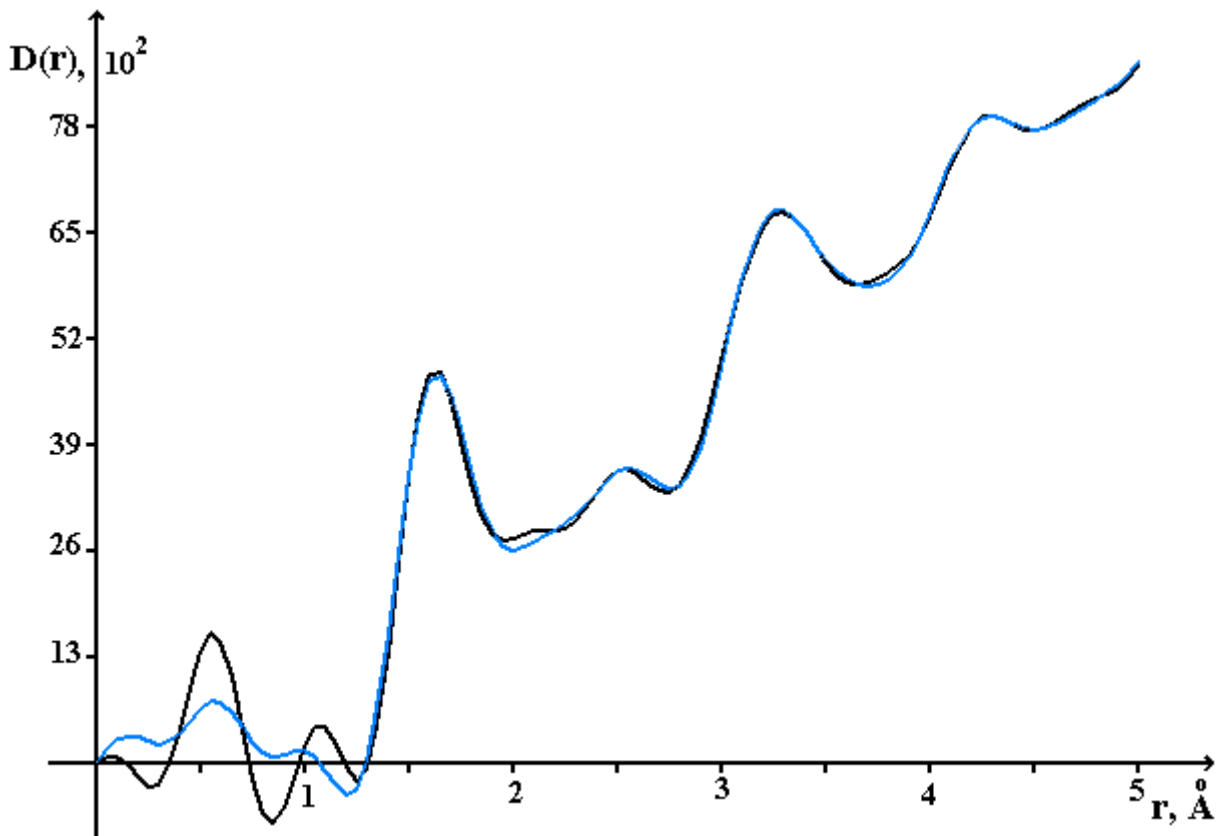


Рисунок 5.7 – Кривые распределения парных функций $D(r)$ механоактивированного в течение 36 часов в воздухе образца диоксида, полученные до — и после — обработки экспериментальных данных при помощи обратного Фурье-преобразования

Из рис. 5.7 – 5.8 видно, что у кривых $D_F(r)$ ложные пики практически отсутствуют, а в области $s > 1.5 \text{ \AA}$ расхождение экспериментальных кривых $D(r)$ и $D_F(r)$, рассчитанных из $H_F(s)$ сглаженных обратным Фурье-преобразованием, не

выходит за пределы ошибок эксперимента. Такое поведение означает, что вся ошибка эксперимента сосредоточилась в ложных пиках и не повлияла на дальнейший ход экспериментальных кривых $D(r)$.

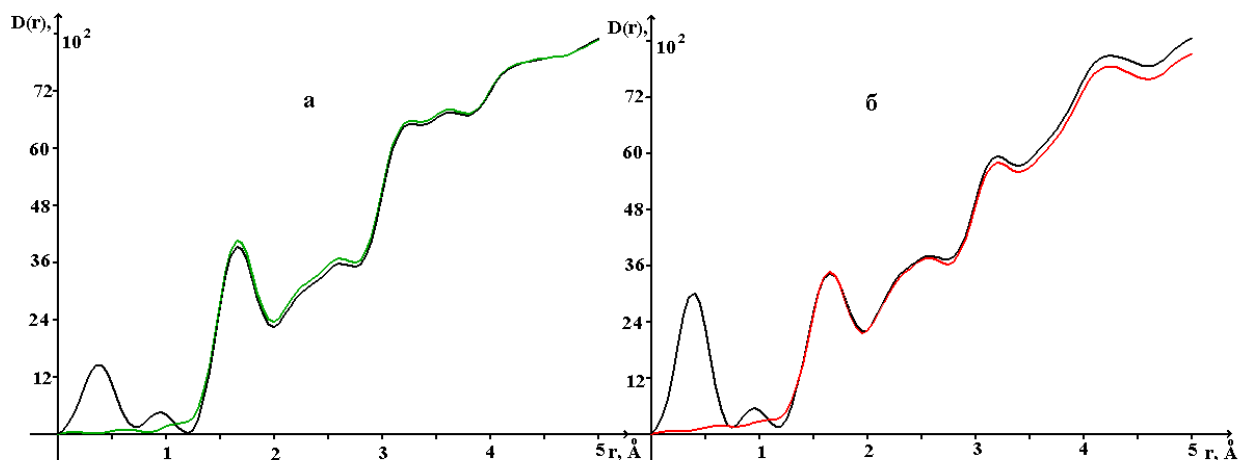


Рисунок 5.8 – Кривые распределения парных функций $D_F(r)$ рассчитанные из $H_F(S)$ сглаженных обратным Фурье-преобразованием механоактивированными в течение 65 часов на воздухе - — и в CO_2 - — образцами диопсида, экспериментальные $D(r)$ —

Значения радиусов координационных сфер и координационных чисел, рассчитанные из экспериментальных кривых $D(r)$, соответствовали данным для объединенных координационных сфер (табл. 5.4), рассчитанные для кристаллической фазы диопсида, аналогично псевдоволластониту.

Результаты расчета радиусов координационных сфер и координационных чисел для кристаллического диопсида представлены в табл. 5.4.

Таблица 5.4 - Радиусы координационных сфер r_{ij} , разброс межатомных расстояний Δr_{ij} , координационные числа N_{ij} , средневесовые значения радиусов $\langle r_{ij} \rangle$ и суммарные координационные числа N'_{ij} , рассчитанные для диопсида (C2/c)

Пары атомов	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат.	№ сф	Пары атомов	$\langle r_{ij} \rangle$, Å	N'_{ij} , ат
Si-O	1.63	4.00	1	Si-O	1.63	4.00
Mg-O	2.08	6.00	2	Mg-O	2.08	6.00
Ca-O(1)	2.35	4.00	3	Ca-O	2.50	8.0
Ca-O(2)	2.56	2.00				
Ca-O(3)	2.72	2.00				
O-O	2.75	5.33	4	O-O	2.75	5.33
Ca-Si	3.10	2.00	5	Ca-Si	3.13	3.95
Si-Si	3.11	2.00				
O-O	3.14	0.67				
Si-O	3.17	1.00				
Ca-Mg	3.22	2.00	6	Ca-Mg	3.24	4.89
Mg-Si	3.24	4.00				
O-O	3.25	0.33				
Ca-Si	3.34	4.00	7	Ca-Si	3.36	5.49
Si-O	3.37	2.00				
Mg-O	3.38	2.00				
O-O	3.43	1.83	8	Mg-Si	3.47	8.03
Ca-O	3.47	2.00				
Mg-Si	3.48	2.00				
Si-O	3.48	3.00				
Ca-Mg	3.50	1.00				
Ca-O	3.62	2.00	9	Ca-O	3.64	4.43
Si-Si	3.63	1.00				
Mg-O	3.66	2.00				
Si-O	3.76	3.00	10	Ca-Si	3.80	4.23
Ca-Si	3.79	2.00				
Mg-O	3.85	3.00				
Si-O	3.94	2.00	11	Ca-O	3.99	4.33
O-O	3.99	2.33				
Ca-O	4.03	2.00				
Mg-O	4.11	2.00	12	Ca-O	4.15	9.65
Si-Si	4.14	2.00				
Si-O	4.16	4.00				
Ca-O	4.16	2.00				
Mg-O	4.20	2.00				

В таблице 5.5 значения радиусов и координационных чисел механоактивированных образцов диопсида, рассчитанные из экспериментальных кривых $D(r)$ и кривых $D(r)$, которые были получены после сглаживания кривой $H(s)$ (рис. 5.7) при помощи обратного Фурье-преобразования, сравниваются с соответствующими данными для кристалла.

Таблица 5.5 – Результаты расчётов радиусов координационных сфер r_{ij} , координационных чисел N_{ij} и дисперсии радиусов σ_{ij} для механоактивированного на воздухе в течение 36 часов образца диопсида. Ошибка в определении радиусов $dr_{ij} = \pm 0.01 \text{ \AA}$, размытий – $d\sigma_{ij} = \pm 0.02 \text{ \AA}$; $\rho_{эл} = 0.75 \text{ эл/\AA}^3$

№ сфер	тип сферы	МА 36 часов в воздухе степ. подгонки 0.031			CaMgSi ₂ O ₅ МА 36 часов в воздухе степ. подгонки 0.020 (после сглаживания кривой H(s))			C12/c 1	
		$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}^*, \text{ ат.}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$\langle r_{ij} \rangle, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат}$
1	Si-O(1)	1.63	0.00	4.03±0.00	1.63	0.00	4.13±0.00	1.63	4.00
2	Mg-O(1)	2.06	0.02	6.17±0.06	2.06	0.02	6.00±0.02	2.08	6.00
3	Ca-O(1)	2.50	0.17	6.65±0.10	2.50	0.16	6.55±0.03	2.50	8.00
4	O-O(1)	2.78	0.09	3.99±0.09	2.78	0.10	3.95±0.04	2.75	5.33
Данные, рассчитанные для объединенных координационных сфер (см. табл. 5.4)									
5	Ca-Si(1)	3.06	0.11	3.91±0.09	3.05	0.11	3.93±0.04	3.13	3.95
6	Ca-Mg(1)	3.20	0.125	3.30±0.22	3.20	0.12	3.16±0.13	3.24	4.89
7	Ca-Si(2)	3.35	0.04	3.52±0.21	3.35	0.02	3.01±0.15	3.36	5.49
8	Mg-Si(1)	3.50	0.05	8.06±0.47	3.51	0.05	8.01±0.21	3.47	8.03
9	Ca-O(1)	3.61	0.05	4.50±0.49	3.65	0.05	4.33±0.17	3.64	4.43
10	Ca-Si(3)	3.86	0.04	7.27±0.06	3.85	0.04	6.49±0.04	3.80	4.23

Из табл. 5.5 следует, что координационные числа, рассчитанные из экспериментальных кривых $D(r)$ и координационные числа, которые были получены после сглаживания кривой $H(s)$ (рис. 5.8) при помощи обратного Фурье-преобразования совпадают в пределах погрешности.

Координационные многогранники кремния Si-O остаются жесткими, и размытие первой координационной сферы в механоактивированных образцах диопсида минимально. Координационное число также сохраняется.

Число кислородных соседей около атома магния в образце диопсида, механоактивированном в течение 36 часов на воздухе, сохраняется. Расстояние Mg-O(1) сокращается с 2.08 до 2.06 Å. В то же время уменьшается число кислородных соседей около атома кальция ($N_{Ca-O(1)}$) на 17% и около атома кислорода $N_{O-O(1)}$ на 23% (табл. 5.5).

На сферах Ca-Si(1), Mg-Si(1) и Ca-O(1), рассчитанные из эксперимента координационные числа в пределах погрешности совпадают с суммарными значениями, рассчитанными для кристалла. Расстояние $r_{Ca-Si(1)}$ уменьшается с 3.13 до 3.06 Å. На координационных сферах Ca-Mg(1) и Ca-Si(2) наблюдается резкое занижение координационных чисел в механоактивированном диопсиде (табл. 5.5).

Последняя в таблице 5.5 сфера является буферной и все изменения радиусов координационных сфер и координационных чисел в ней связаны с неучетом влияния последующих сфер.

В табл. 5.6 значения радиусов координационных сфер и координационных чисел размолотых образцов диопсида, рассчитанные из экспериментальных кривых $D(r)$ сравниваются с соответствующими данными для кристалла.

Таблица 5.6 – Результаты расчётов радиусов координационных сфер r_{ij} , координационных чисел N_{ij} и дисперсии радиусов для размолотого в CO_2 и воздухе в течение 65 часов образца диопсида. Ошибка в определении радиусов $dr_{ij} = \pm 0.01$ Å, размытый - $d\sigma_{ij} = \pm 0.02$ Å

№ сферы	тип сферы	CaMgSi ₂ O ₅ МА в воздухе 65 часов Ст. подгонки 0.010			CaMgSi ₂ O ₅ МА в CO ₂ 65 часов Ст. подгонки 0.016			C12/c 1	
		$r_{ij}, \text{Å}$	$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{Å}$	$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$\langle r_{ij} \rangle, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат}$
1	Si-O(1)	1.66	0.14	3.98±0.03	1.65	0.165	3.90±0.11	1.63	4.00
2	Mg-O(1)	2.13	0.05	4.53±0.03	2.13	0.05	5.19±0.22	2.08	6.00
3	Ca-O(1)	2.50	0.21	6.14±0.05	2.50	0.20	7.74±0.18	2.50	8.00
4	O-O(1)	2.77	0.07	4.74±0.30	2.79	0.09	5.15±0.14	2.75	5.33
Данные, рассчитанные для объединенных координационных сфер (см. табл. 5.4)									
5	Ca-Si(1)	3.06	0.06	3.15±0.55	3.05	0.10	3.73±0.25	3.13	3.95
6	Ca-Mg(1)	3.20	0.16	3.35±0.32	3.20	0.12	3.09±0.71	3.24	4.89
7	Ca-Si(2)	3.33	0.15	3.71±0.36	3.33	0.05	2.54±0.69	3.36	5.49
8	Mg-Si(1)	3.53	0.03	8.04±0.33	3.52	0.05	8.20±0.82	3.47	8.03
9	Ca-O(1)	3.64	0.07	5.98±0.26	3.63	0.04	5.42±1.26	3.64	4.43
10	Ca-Si(3)	3.86	0.04	6.18±0.15	3.85	0.07	7.27±0.33	3.80	4.23

Из таблицы 5.6 следует, что при МА диоксида в течение 65 часов в обеих атмосферах кратчайшие расстояния $r_{\text{Si-O}}$ для Si-O тетраэдров (сфера Si-O(1)) равны расстояниям $r_{\text{Si-O}}$ для кристалла.

Число кислородных соседей около атома магния в образцах, размолотых в течение 65 часов, уменьшается на 14% при размоле в воздухе и на 7% при размоле в атмосфере углекислого газа. Среднее значение межатомного расстояния $r_{\text{Mg-O(1)}}$ в образцах, размолотых в обеих атмосферах, увеличивается на 2% (табл. 5.6).

В то же время в образцах, механоактивированных на воздухе в течение 65 часов, уменьшается число кислородных соседей около атома кальция ($N_{\text{Ca-O(1)}}$) на 23%. Однако в образце, механоактивированном в атмосфере CO_2 в течение 65 часов, оно совпадает в пределах погрешности со значением, рассчитанным для кристалла.

Координационное число $N_{\text{O-O(1)}}$ для механоактивированного в течение 65 часов на воздухе диоксида уменьшается на 10%. В образце механоактивированном в атмосфере CO_2 в течение 65 часов $N_{\text{O-O(1)}}$ совпадает в пределах погрешности со значением, рассчитанным для кристалла. Значение радиуса координационной сферы $r_{\text{O-O(1)}}$ завышено примерно на 2% в обоих размолотых образцах (табл. 5.6).

Аналогично данным, рассмотренным выше для образца диоксида, механоактивированного в течение 36 часов, координационные числа, рассчитанные из эксперимента, на Ca-Mg(1) и Ca-Si(2) координационных сферах резко уменьшаются. Расстояние $r_{\text{Ca-Si(1)}}$ также уменьшается с 3.13 до 3.06 Å. На сферах Ca-Si(1), Mg-Si(1) и Ca-O(1) координационные числа, рассчитанные из эксперимента, сохраняются в пределах погрешности как и в случае диоксида, механоактивированного в течение 36 часов на воздухе.

Таким образом, при МА диоксида в течение 36 и 65 часов наблюдается изменение координационных чисел в размолотых образцах по сравнению с соответствующими данными для кристаллического порошка.

Координационные многогранники кремния остаются жесткими.

Число кислородных соседей атома магния в диопсиде, механоактивированном в течение 65 часов, уменьшается по сравнению с соответствующим значением для кристалла, причем это изменение выражено наиболее ярко в образцах, механоактивированных в воздухе. При МА в течение 36 часов на воздухе координационное число атома магния совпадает со значением, теоретически рассчитанным для кристалла.

В образцах, механоактивированных на воздухе, уменьшается число кислородных соседей около атома кальция по сравнению со значением, рассчитанным для кристалла, но МА в атмосфере CO_2 такого эффекта не вызывает. Координационное число $N_{\text{O-O}(1)}$ рассчитанное из эксперимента для всех механоактивированных образцов уменьшается по сравнению с таковым для исходного диопсида.

Глава 6. Результаты исследования титаната стронция до и после механоактивации

Титанат стронция (SrTiO_3) со структурой типа перовскита широко используется как компонент при изготовлении сегнетоэлектрической керамики и как нелинейный диэлектрический материал.

Керамика на основе твердых растворов титаната бария-стронция ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$) является одним из наиболее перспективных пироэлектрических материалов, исследуемых в области сегнетоэлектрического материаловедения [114]. Высокие диэлектрические характеристики таких керамик и возможность управлять их параметрами с помощью внешних воздействий (в частности, электрическим полем) обуславливают их широкое использование в элементах памяти, конденсаторах, технике СВЧ [114].

Как нелинейный диэлектрический материал титанат стронция обладает высокой термической и химической стабильностью, низким коэффициентом теплового расширения, большой диэлектрической проницаемостью, низкими диэлектрическими потерями, высоким нелинейным оптическим коэффициентом. Практическое применение его сильно зависит от фазы, морфологии, размера частиц, кристаллических дефектов, свойств поверхности и т.д., что в конечном итоге зависит от способа и условий его приготовления [115].

В данной работе исследовано влияние МА на воздухе и в атмосфере углекислого газа на структуру порошковых образцов титаната стронция, предоставленных институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС, Апатиты).

Анализ рентгенограммы исходного титаната стронция методом Ритвельда показал, что исследуемый образец представляет собой кубическую фазу SrTiO_3 . Уточненное значение периода элементарной ячейки составляет: $a = 3.905(1) \text{ \AA}$ и совпадает с литературными данными [32]. Графический результат уточнения представлен на рис.6.1

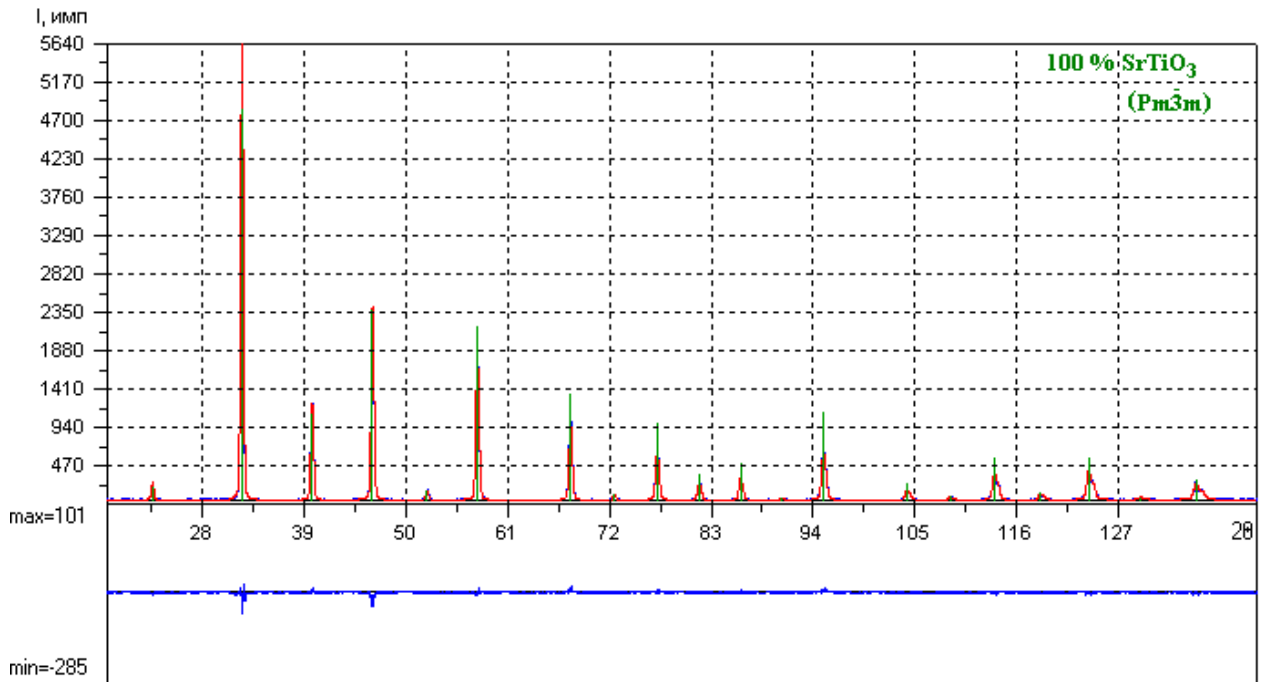


Рисунок 6.1 – Дифрактограммы исходного образца SrTiO_3 — (внизу); модели — (вверху); разностная кривая — (внизу), значения профильного и брэгговского R-факторов: $R_{\text{wp}} = 5.19\%$, $R_p = 3.89\%$

Уточнённые изотропные тепловые параметры B_{iso} и расстояния Sr-O и Ti-O в сравнении с литературными данными [32] приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1 – Изотропные тепловые параметры B_{iso} и расстояния Sr-O и Ti-O, приведённые в литературе [32], и соответствующие значения, рассчитанные для исходного образца

атом	B_{iso} [32], Å^2	B_{iso} , Å^2
Sr	0.3350	0.5119
Ti	0.1786	0.3039
O	1.0000	0.5278
пары атомов	r, Å	r, Å
Sr-O	2.761(1)	2.761(1)
Ti-O	1.952(3)	1.952(4)

На рентгенограммах механоактивированных образцов титаната стронция интенсивность отражений уменьшается, ширина отражений увеличивается, причём в атмосфере CO_2 процесс выражен отчётливее, чем в воздушной атмосфере (рис. 6.2). Аналогичный эффект наблюдался в [46] при исследовании механоактивации образцов перовскита (CaTiO_3) на воздухе и в атмосфере углекислого газа. Отличие дифракционных картин механоактивированных

образцов SrTiO_3 и CaTiO_3 [46] от таковых для исходных проявляется, кроме того, в возросшем уровне диффузного рассеяния.

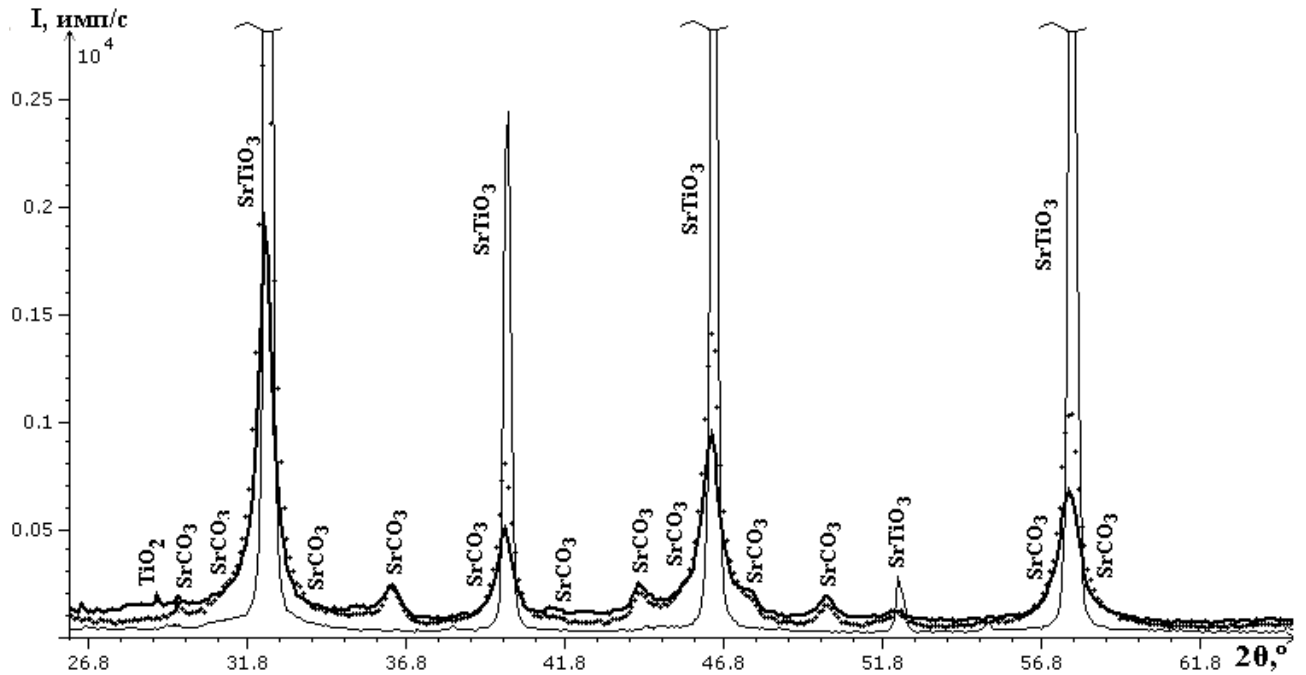


Рисунок 6.2 – Области рентгенограмм кристаллического титаната стронция SrTiO_3 - —, механоактивированного на воздухе - + + +, механоактивированного в CO_2 - ——. Наиболее интенсивные максимумы ограничены по высоте

Анализ уширения пиков фазы SrTiO_3 был выполнен методом аппроксимации [116, 117]. Для определения размеров областей когерентного рассеяния (блоков мозаики) и величины микронапряжений использовали функцию Коши. В этом случае ширина линий β связана с размером областей когерентного рассеяния D и величиной микродеформаций ϵ соотношением:

$$\beta \cos \theta = \lambda / D + 4 \epsilon \sin \theta, \quad (62)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции.

Истинная ширина β находилась как разность между шириной отражений на рентгенограммах механоактивированного образца w' и исходного образца w и приведена в табл. 6.2.

Таблица 6.2 – Значения истинной ширины β и ширин линий w и w' исследуемых образцов

hkl	$2\theta, ^\circ$	исходный	МА на воздухе	МА в CO ₂
		$w, ^\circ$	$w', ^\circ$	$w', ^\circ$
011	32.35	0.15	0.51	0.522
111	39.89	0.18	0.52	0.535
002	46.40	0.18	0.58	0.640
112	57.71	0.18	0.63	0.703

Размеры областей когерентного рассеяния D и величины микродеформаций ε находились из линейной зависимости, представленной на рис. 6.3, и приведены в табл. 6.3.

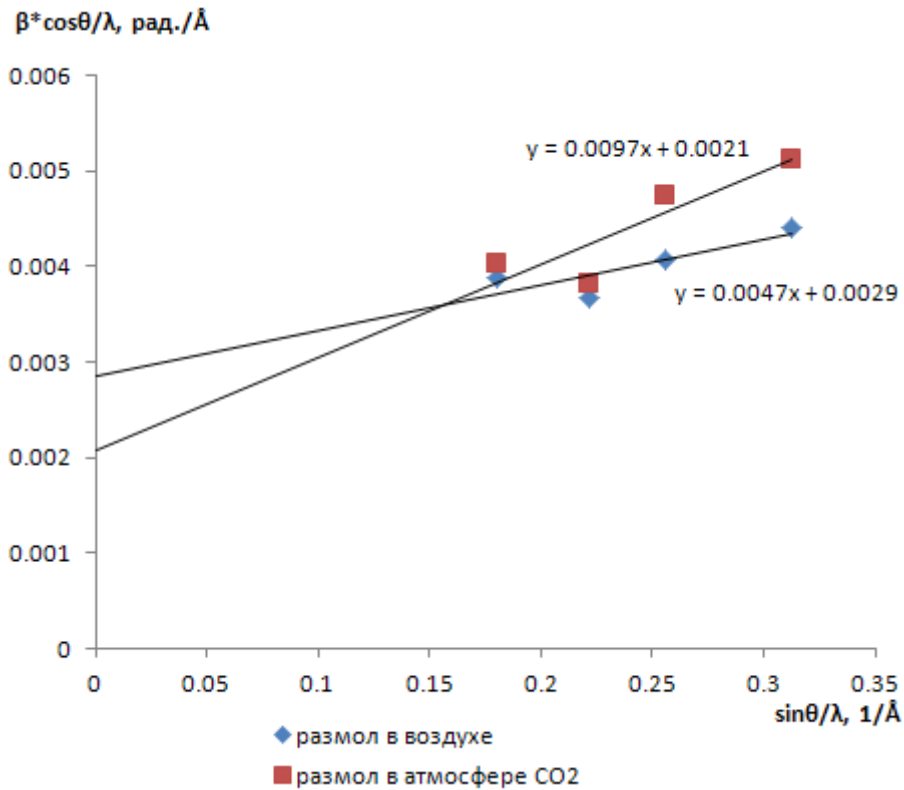


Рисунок 6.3 – Хэлловская зависимость (по Коши)

Таблица 6.3 – Размеры областей когерентного рассеяния и величины микродеформаций для образцов, механоактивированных на воздухе и в атмосфере углекислого газа

	МА на воздухе	МА в CO ₂
$D, \text{Å}$	345 ± 10	476 ± 10
ε	0.0010 ± 0.0005	0.0020 ± 0.0005

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при механоактивации в атмосфере CO_2 области когерентного рассеяния выше, чем при механоактивации на воздухе. Такая же закономерность прослеживалась ранее при механической обработке титаната кальция CaTiO_3 в воздушной среде и в атмосфере углекислого газа [46].

Следует отметить, что величина микроискажений в образцах, механоактивированных в CO_2 , вдвое выше.

Фазовый состав образцов, прошедших механоактивацию, изменяется: на рентгенограммах механоактивированных образцов SrTiO_3 присутствуют рефлексы трёх фаз: кубической фазы титаната стронция SrTiO_3 , ромбической фазы карбоната стронция SrCO_3 и фазы оксида титана TiO_2 со структурой типа рутила (рис. 6.2).

Были рассчитаны условные концентрации фаз (С) и уточнены значения периодов элементарных ячеек фаз SrTiO_3 и SrCO_3 . Соответствующие данные приведены в табл. 6.4. Периоды решётки фазы TiO_2 - литературные данные из [118]: $a = 4.508 \text{ \AA}$ и $c = 3.027 \text{ \AA}$. Количество оксида титана TiO_2 получилось равным 7% в обоих механоактивированных образцах, при этом ширина линий данной фазы в 6 раз выше, чем для фаз SrTiO_3 и SrCO_3 .

Таблица 6.4 – Периоды и объём (V) элементарных ячеек, условные концентрации (С) фаз SrTiO_3 и SrCO_3 для образцов SrTiO_3 , механоактивированных в течение 20 минут на воздухе и в атмосфере углекислого газа, в сравнении с литературными данными [119], R_{wp} , R_p - профильный и брэгговский R-факторы

	SrTiO_3 исходный	SrCO_3 [119]	МА на воздухе		МА в CO_2	
			SrTiO_3	SrCO_3	SrTiO_3	SrCO_3
a, Å	3.905(1)	5.090(2)	3.909(1)	5.065(6)	3.909(2)	5.052(6)
b, Å	-	8.358(2)	-	8.465(1)	-	8.456(1)
c, Å	-	5.997(4)	-	6.018(7)	-	6.023(7)
V, Å^3	59.5	255.1	59.7	258.0(9)	59.7	257.3(9)
C, %	-	-	82	11	78	15
R_{wp} , %	5.19	3.10	3.71		3.81	
R_p , %	3.89	3.10	2.89		2.96	

Из табл. 6.4 следует, что при механической обработке образца на воздухе и в атмосфере углекислого газа период элементарной ячейки фазы SrTiO_3 увеличивается по сравнению с таковым для исходного образца. В

механоактивированных образцах период элементарной ячейки a фазы SrCO_3 ниже, а периоды b и c выше по сравнению с данными приведенными в литературе [119]. В образце, механоактивированном в атмосфере CO_2 , периоды a и b элементарной ячейки фазы SrCO_3 уменьшаются, период c увеличивается, по сравнению с соответствующими данными для образца, механоактивированного на воздухе. Условные концентрация фазы SrCO_3 выше на 4% при МА в атмосфере CO_2 .

В табл. 6.5 приведены значения уточненных изотропных тепловых параметров (B_{iso}) для фазы SrTiO_3 . Координаты атомов зафиксированы пространственной группой симметрии.

Таблица 6.5 – Уточненные значения изотропных тепловых параметров B_{iso} для фазы SrTiO_3 в случае трехфазной модели

	SrTiO_3 исходный	МА на воздухе	МА в CO_2
Элемент	$B_{\text{iso}} \text{ \AA}^2$	$B_{\text{iso}} \text{ \AA}^2$	$B_{\text{iso}} \text{ \AA}^2$
Sr	0.5119	0.3574(1)	0.3891(1)
Ti	0.3039	0.1562(2)	0.1901(9)
O	0.5278	0.5084(3)	0.3041(7)

Для фазы SrCO_3 уточнялись и координаты атомов, и тепловые параметры (B_{iso}), значения которых в сравнении с литературными данными приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6 – Уточненные значения координат атомов элементарной ячейки SrCO_3 и изотропных тепловых параметров B_{iso} . Фиксированные симметрией координаты x/a_{Sr} , x/a_{C} , x/a_{O1} равны 0.25

Элемент		SrCO_3 [119]	МА на воздухе	МА в CO_2
Sr	y/b	0.4160(1)	0.4147(6)	0.4165(4)
	z/c	0.7569(3)	0.7505(3)	0.7518(8)
	$B_{\text{iso}} \text{ \AA}^2$	0.5080(1)	0.5902(1)	0.5785(5)
C	y/b	0.7601(1)	0.7601(1)	0.7601(1)
	z/c	-0.0821 (2)	-0.0821(1)	0.0791(2)
	$B_{\text{iso}} \text{ \AA}^2$	0.59201(9)	2.5400(4)	3.9985(5)
O1	y/b	0.9119(9)	0.9084(7)	0.9089(8)
	z/c	-0.0946(16)	-0.0962(3)	-0.0918(3)
	$B_{\text{iso}} \text{ \AA}^2$	0.913(88)	2.5003(8)	2.3030(6)
O2	x/a	0.4694(8)	0.4728(5)	0.4837(6)
	y/b	0.6821(5)	0.6774(4)	0.6742(4)
	z/c	-0.0839(1)	-0.0835(4)	-0.0787(1)
	$B_{\text{iso}} \text{ \AA}^2$	0.7971(2)	0.6455(1)	0.6004(4)

Расстояния между атомами Sr-O и C-O для фазы SrCO₃ в механоактивированных образцах указаны на рис. 6.4 в сравнении с литературными данными [119].

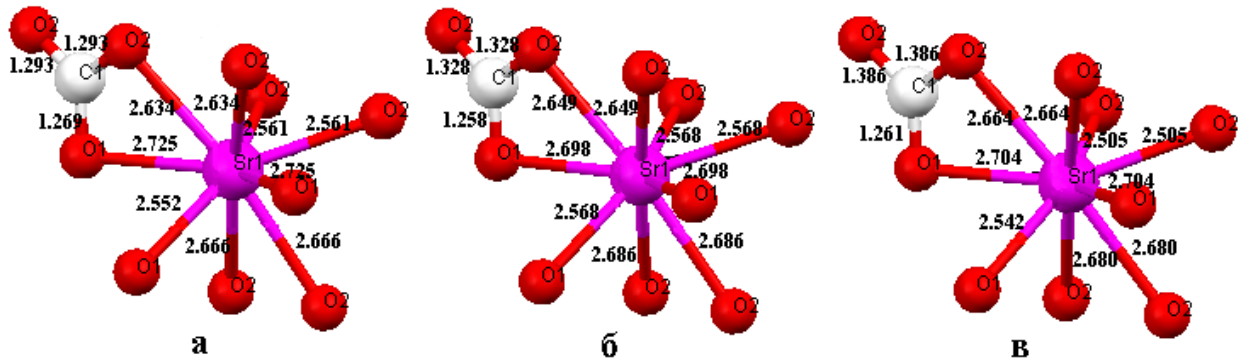


Рисунок 6.4 – Ближайшее окружение атомов Sr и C: а) [119]; б) МА 20 мин. на воздухе; в) МА 20 мин. в CO₂

В табл. 6.7 представлены межатомные расстояния для фазы SrCO₃, рассчитанные по литературным данным [119], в сравнении с их уточнёнными значениями для механоактивированных образцов.

Таблица 6.7 – Сравнение межатомных расстояний Sr-O и C-O для фазы SrCO₃, рассчитанных по литературным данным [119], с межатомными расстояниями, рассчитанными по уточненным координатам фазы SrCO₃ для механоактивированных образцов

	SrCO ₃ [119]	SrCO ₃ МА на воздухе	SrCO ₃ МА в CO ₂
Атомы ^а	r, Å	r, Å	r, Å
(Sr) ³ -(O1) ¹	2.552(9)	2.568(8)	2.542(8)
^б (Sr) ³ -(O1) ²	2.725(4)	2.698(1)	2.704(2)
^б (Sr) ³ -(O2) ⁸	2.666(5)	2.686(7)	2.680(1)
^б (Sr) ³ -(O2) ⁷	2.561(6)	2.568(2)	2.505(2)
^б (Sr) ³ -(O2) ²	2.634(5)	2.649(3)	2.664(1)
(C) ³ -(O1) ³	1.269(1)	1.258(8)	1.261(3)
^б (C) ³ -(O2) ³	1.293(6)	1.328(1)	1.386(1)

^а Эквивалентные позиции в пространственной группе *R3c* пронумерованы от 1 до 8: 1) x, y, z; 2) -x, -y, -z; 3) 1/2-x, 1/2-y, 1/2+z; 4) 1/2+x, 1/2+y, 1/2-z; 5) 1/2+x, -y, -z; 6) 1/2-x, y, z; 7) -x, 1/2+y, 1/2-z; 8) x, 1/2-y, 1/2+z. ^б

Из табл. 6.7 следует, что для фазы SrCO_3 образца, размолотого в атмосфере CO_2 , в координационном многограннике стронция расстояния $(\text{Sr})^3\text{-(O1)}^1$ и ${}^b(\text{Sr})^3\text{-(O2)}^7$ уменьшаются, а расстояния ${}^b(\text{Sr})^3\text{-(O1)}^2$ и ${}^b(\text{Sr})^3\text{-(O2)}^2$ увеличиваются по сравнению с таковыми для образца, размолотого на воздухе. Расстояния С-О увеличиваются при размолоте в CO_2 по сравнению с таковыми при размолоте на воздухе.

Таким образом, механоактивация титаната стронция приводит к образованию карбоната стронция (11 и 15 % после МА в воздухе и в CO_2 соответственно) и оксида титана. Размеры областей когерентного рассеяния и микроискажения фазы SrTiO_3 выше в образцах, механоактивированных в атмосфере углекислого газа. Это означает, что титанат стронция размалывается медленнее в атмосфере углекислого газа, но при этом в областях когерентного рассеяния накапливаются микроискажения. Возникающая в результате МА фаза SrCO_3 характеризуется более низким значением периода a и более высокими значениями периодов b и c по сравнению с литературными данными.

Заключение

1. Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм порошковых образцов до и после механоактивации на воздухе и в атмосфере углекислого газа показано, что исходные материалы кристаллизуются: псевдоволластонит – в триклинной сингонии с пространственной группой симметрии $C\bar{1}$, сфен – в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P2_1/a$; диопсид – в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $C2/c$; титанат стронция – в кубической сингонии с пространственной группой симметрии $Pm\bar{3}m$. Механоактивация не приводит к изменению сингонии и группы симметрии кристаллической составляющей.
2. Установлено, что изменения фазового состава после механоактивации имеют место в псевдоволластоните – появляется вторая фаза, представляющая собой ватерит ($CaCO_3$), и в титанате стронция – возникают дополнительно фазы ромбического карбоната стронция ($SrCO_3$) и тетрагонального оксида титана (рутил – TiO_2).
3. Показано, что наиболее быстро до наноразмерного состояния, дающего диффузную дифракционную картину, размалывается псевдоволластонит (через 30 мин.), относящийся к классу кольцевых силикатов, а наиболее медленно – диопсид, относящийся к классу цепочечных силикатов (через 65 часов). Во всех трех Ca-Si содержащих минералах размол в атмосфере углекислого газа протекает медленнее, чем в воздухе.
4. Методом Финбака-Уоррена показано, что механоактивация Ca - Si содержащих минералов приводит к уменьшению числа кислородных соседей у атомов металлов. При этом, если число кислородных соседей атома кальция в сфене и диопсиде уменьшается практически на единицу только при размоле в воздухе, то в случае псевдоволластонита это уменьшение имеет место при размоле и в воздухе, и в атмосфере CO_2 .
5. Показано, что область ближнего упорядочения псевдоволластонита, механоактивированного в течение 30 минут, представляет собой механическую смесь трех типов кластеров: четыре элементарных ячейки

псевдоволластонита, разупорядоченного в процессе молекулярно-динамического эксперимента, одна элементарная ячейка ватерита CaCO_3 и одна элементарная ячейка кварца SiO_2 . Соотношение интенсивностей рассеяния составляет 75, 25 и 25 % соответственно, так что химический состав отвечает формуле $\text{CaSi}_{0.997}\text{C}_{0.014}\text{O}_{3.02}$.

6. Установлено, что структура сфена, механоактивированного в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 40 g, удовлетворительно описывается моделью хаотически разориентированных кластеров одного размера (3a; 3b; 7c, 2016 атомов), построенных путем трансляции вдоль кристаллографических осей X,Y,Z и разупорядоченных в результате молекулярно-динамического эксперимента.
7. Увеличение центробежного фактора до 95 g, приводит к образованию механической смеси наноразмерных кластеров двух размеров: 1a; 1b; 2c и 5a; 4b; 10c, причем в последнем атомы смещены случайным образом от исходных положений с дисперсией Гауссова распределения, равной 0.1-0.12 Å.
8. После размол в течение 13.5 часов в мельнице с центробежным фактором 95g размеры кластеров уменьшаются и составляют 1a; 1b; 1c и 3a; 2b; 2c. Дисперсия Гауссова распределения, характеризующего смещения атомов в кластере 3a; 2b; 2c, возрастает до 0.2 Å.
9. Показано, что при механоактивации титаната стронция на воздухе уменьшение размеров кристаллитов фазы SrTiO_3 происходит более эффективно, чем при механоактивации в атмосфере углекислого газа, при этом более крупные кристаллиты характеризуются более высокими значениями микроискажений.

Список литературы:

1. Дугуев С.В., Иванова В.Б. Тонкое и сверхтонкое измельчение твердых материалов - путь к нанотехнологиям // Строит. материалы. – 2007. – N 11(635). – С. 29-31.
2. Аввакумов Авакумов, Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Авакумов, А.А. Гусев. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2009. – 155 с.
3. Юсупов Т.С. Новые технологические решения переработки и использования минерального сырья на основе изменения структуры и свойств минералов // Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы / сборник научных статей по материалам IV Российского семинара по технологической минералогии Под редакцией д.г.-м.н. В.В.Щипцова. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2010. – С 23-27.
4. Лихникевич Е.Г. Механоактивация как способ повышения экологической безопасности процесса сульфатизации редкометального сырья. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008. – № 6. – С. 335 – 339.
5. Герасимова Л.Г., Тюкавкина В.В. Функциональные материалы из минеральных и синтетических техногенных отходов // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2. – С. 2083-2091
6. Дабижа О.Н., Хатькова А.Н., Дербенева Т.В. Использование механохимической переработки пород для получения высокоэффективных сорбентов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, Вып. 6. – С. 860 – 866.
7. Boldareva E.V. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? // Chem. Soc. Rev. – 2013. – 42. – С. 7719-7738.
8. Усов Г. А. Теоретические исследования сверхтонкого измельчения в каскадных центробежных машинах и определение их параметров при

- получении энергонасыщенных дисперсных систем: Дис. ... канд. техн. наук : 05.05.06 Екатеринбург, 2000. – 191 с.
9. De Aza1a P.N., Luklinskab Z.B., Anseauc M.R., Guitiana F., De Azad S. Bioactivity of pseudowollastonite in human saliva // *Journal of Dentistry*. – 1999. – 27. – P. 107-113.
 10. Carrodeguaas R.G., De Aza A.H., De Aza P.N., Baudín C, Jiménez J., López-Bravo A., Pena P., De Aza S. Assessment of natural and synthetic wollastonite as source for bioceramics preparation// *Journal Biomed Mater Res A*. – 2007. – 83(2). – P.484 – 495.
 11. Razavi M., Fathi M., Savabi O., Beni B.H., Razavi S.M., Vashae D., Tayebi L., Surface modification of biodegradable magnesium alloy bone implants using nanostructured diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) coating // *Applied Surface Science*. – 2014. – 288. – P. 130-137.
 12. Nonami T., Tsutsumi S., Study of diopside ceramics for biomaterials // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 1999. – 10. – P. 475-479.
 13. Зырянова В. Н. Композиционные магниезиально-диопсидовые вяжущие материалы из механически активированных диопсидов // *Известия вузов. Строительство*. – 2007. – N 4. – С. 48-51.
 14. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Хохуля М.С. Минеральные отходы – сырьё для получения пигментов, наполнителей, сорбентов // *Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. Сборник научных статей по материалам российского семинара по технологической минералогии*. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. – С. 100-103.
 15. Герасимова Л.Г., Бубнов А. В. Минеральный пигмент, содержащий диоксид титана. // *Материалы и конструкции*. – 2006. – №7. – С.32-33.
 16. Пушаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов // *Соросовский образовательный журнал*. – 1998. – №3. – С. 83-91.

17. Костюк Ю.Н., Пушкарский Е.М., Леднев А.Н. Пособие для самостоятельной работы по курсу «Общая геология» Часть. 2. Главные породообразующие и рудные минералы. – Ростов-на-Дону, 2003 г. – 42 с.
18. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. – М.: КДУ, – 2008. – с. 736.
19. Акатьева Л.В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов: дис...доктора технических наук. – М., – 2014. - 328 с.
20. Белоконева Е.Л. Электронная плотность и традиционная структурная химия силикатов // Успехи химии. – 1999. – Т.68, – В. 4. – С. 331-348.
21. Yang H., Previtte Ch.T. Crystal structure and compressibility of a two layer polytype of pseudowollastonite (CaSiO_3) // Am. Min. – 1999. – V. 84. – P. 1902-1905.
22. Yang H., Previtte Ch.T. On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO_3) // Am. Min. – 1999. – V. 84. – P. 929-932.
23. Yamanaka T., Mori H. The structure and polytypes of α - CaSiO_3 (pseudowollastonite) // Acta Crystallographica, Section B. – 1981. – В 37. – P. 1010-1017.
24. Алешина Л.А. Некоторые перспективные материалы Северо-Запада Российской Федерации на основе целлюлозы, углерода и силикатов: учеб. пособие / Л.А Алешина, Н.В. Мелех, Д.В. Логинов. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2012. – 209 с.
25. Kunz M., Arlt T., Stolz J. In situ powder diffraction study of titanite (CaTiOSiO_5) at high pressure and high temperature // Am. Min. – 2000. – V. 85. – P. 1465-1473.
26. Kunz M., D. Xirouchakis, D. H. Lindsley. And D. Hausermann. High-pressure phase transition in titanite (CaTiOSiO_5) // Am. Min. – 1996. – V. 8. – P. 1527-1530.
27. Speer J. A., Gibbs G. V. The crystal structure of synthetic titanite, CaTiOSiO_4 , and the domain textures of natural titanites // Am. Min. – 1976. – V. 61. – P. 238-247.

28. Teylor M., Brown G. E. High-temperature structural study of the $P2_1/a \rightarrow A2/a$ phase transition in synthetic titanite CaTiSiO_5 // *Am. Min.* – 1976. – V. 61. – P. 435-447.
29. Cameron M., Sueno S., Prewitt C.T., Papike J.J. High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene and ureyte // *Amer. Miner.* – 1973. –V. 58, – p. 594-618.
30. Marques, Ana Cláudia Lourenço Santana. Advanced Si pad detector development and SrTiO_3 studies by emission channeling and hyperfine interaction experiments. – Lisboa, 2009. – 249 p. URL: <http://hdl.handle.net/10451/1643> (дата обращения: 05.07.2015).
31. Göbel O. The growth of patterned ceramic thin films from polymer precursor solutions. – Groningen, 2004. – 148 p. (<http://irs.ub.rug.nl/ppn/268917604>)
APPENDIX A. Crystal Structures;
URL:<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/2004/o.f.goebel/appendix.pdf> (дата обращения: 05.07.2015).
32. Howard S.A., Yau J.K., Anderson H.U. Structural characteristics of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+d}$ as a function of oxygen partial pressure at 1400 ° C // *Journal of Applied Physics.* –1989. – V. 65. – P. 1492-1498.
33. Jauch W. and Palmer A. Anomalous zero-point motion in SrTiO_3 : Result from γ -ray diffraction // *Physical Rewiew B. Condensed matter and materials physics, third series.* – 1999. – V. 60, № 5. – P. 2961-2963.
34. Bartkowiak M., Kearley G. J., Yethiraj M. and Mulders A. M. Symmetry of ferroelectric phase of $\text{SrTi}_{18}\text{O}_3$ determined by *ab initio* calculations // *Phys. Rev.* – 2011. – В. 83, no. 6. id. 064102.
35. Ломаева С.Ф., Иванов Н.В., Елсуков Е.П., Гильмутдинов Ф.З. Температурная стабильность Fe_3C в системах, полученных механоактивацией железа в жидких органических средах. // *Журнал структурной химии.* – 2004. – Т. 45. – С. 163 – 171.
36. “Металлорг”- металлургический словарь. URL: <http://www.metaltrade.ru/abc/m/mehanoaktiv.htm> (дата обращения: 05.07.2015)

37. Калинин А.М. Физико-химические процессы, протекающие при механической активации титан и кальций содержащих минералов // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т.80. – №10. – С. 1585-1591.
38. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
39. Алешина Л.А, Сидорова О.В., Осауленко Р.Н., Фофанов А.Д., Калинин А.М. Рентгенографические исследования влияния размола на структурные характеристики образцов псевдоволластонита. // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2009. – 030. – С. 297–306. Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2009/030.pdf> (дата обращения: 10.08.2014)
40. Калинин А.М., Калининна Е.В., Залкинд О. А. Механосорбция углекислого газа Са и Mg содержащими силикатами и алюмосиликатами. Поглощение CO₂ и структурно-химические изменения // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, – № 2. – С. 194-201.
41. Калинин А.М., Неведомский В. Н., Калининна Е.В. Наноструктура диопсида CaMgSi₂O₆ и перовскита CaTiO₃, механоактивированных в углекислом газе // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 727-733.
42. Kalinkina E.V., Kalinkin A.M., Forsling W., Makarov V.M. Sorption of Atmospheric Carbon Dioxide and Structural Changes of Ca and Mg Silicate Minerals During Grinding. I. Diopside. // Int. J. Miner. Process. – 2001. – V. 61. – №4. – P. 273 - 288.
43. Kalinkina E.V., Kalinkin A.M., Forsling W., Makarov V.M. Sorption of Atmospheric Carbon Dioxide and Structural Changes of Ca and Mg Silicate Minerals During Grinding. II. Enstatite, Akermanite and Wollastonite // Int. J. Miner. Process. – 2001. – V. 61. – №4. – P. 289-299.
44. Калинин А.М., Калининна Е.В., Васильева Т.Н. Влияние механической активации титанита на его реакционную способность. // Коллоид. журнал. – 2004. – Т. 66. – №2. – С. 190-197.

45. Калинин А.М., Политов А.А., Болдырев В.В., Калинин Е.В., Макаров В.Н., Калинин В.Т. Взаимодействие диоксида с CO_2 при механической активации // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, №2. – С. 1 - 6.
46. Калинин А.М. Механосорбция диоксида углерода перовскитом CaTiO_3 . Структурно-химические изменения // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 2. – С. 331-336.
47. Лобов Д.В., Фофанов А.Д., Осауленко Р.Н., Калинин А.М. Рентгенографическое исследование структурного состояния образцов диоксида после длительного помола // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2005. – № 085, – С. 889 – 907. Режим доступа:
URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/085.pdf> (дата обращения: 10.08.2014)
48. Archer T.D., Birse S.E.A., Dove M.T., Redfern S.A.T., Gale J.D., Cygan R.T. An interatomic potential model for carbonates allowing for polarization effects // Phys Chem Minerals. – 2003. – 30. P. 416–424
49. Pavese A., Catti M., Parker S., Wall A. Modelling of the thermal dependence of structural and elastic properties of calcite, CaCO_3 // Phys. Chem. Minerals. – 1996. – 23. P 89-93.
50. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Компьютерное моделирование структур и свойств кристаллов - современные достижения и возможности // Проблемы кристаллологии. – Выпуск 5. – ГЕОС Москва, 1999. – С. 228–266.
51. Yin C.D., Okuno M., Morikawa H. and Marumo F. Structure analysis of MgSiO_3 glass // Journal of Non-crystalline Solids. – 1983. – V. 55. – P 131-141.
52. Yin C.D., Okuno M., Morikawa H. and Marumo F. , Ymanaka T. Structural analysis of CaSiO_3 glass by x-ray diffraction and Raman spectroscopy // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1986. – V. 80. – P.167-174.
53. Morikawa H., Miyake M., Iwai S., Furukawa K., Revcolevschi A. Structural analysis of molten V_2O_5 // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1981. – 77. – P. 361-367.

54. Matsui Y., Kawamura K. and Syono Y. Molecular dynamics calculations applied to silicate systems: Molten and vitreous MgSiO_3 and Mg_2SiO_4 under low and high pressures. // In High pressure research in geophysics, edited by S. Akimoto and M.H. Manghnani. – Japan, Tokio, 1982. – V. 12. – P. 511-524.
55. Белашенко Д.К., Гриценко А.Б., Островский О.И. Компьютерное исследование структуры и свойств оксидов системы CaO-SiO_2 . // Металлы. – 1991. – № 3. – С. 47-57.
56. Белашенко Д.К., Гопенгауз И.Е., Гриценко А.Б., Островский О.И. Компьютерное исследование структуры и свойств оксидов системы FeO-SiO_2 // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов / VII Всесоюз. конф. – Челябинск: ЧПИ, 1990. – Т.1, Ч. 2. – С.201.
57. Soules T. F. A molecular dynamics calculation of the structure of sodium silicate glass // J. Chem. Phys. – 1979. – V. 71, N 11. – P. 4570-4578.
58. Waseda Y. The structure of non-crystalline materials. Liquids and amorphous solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. – 326 p.
59. Shimoda K. and Okuno M. Molecular dynamics study of $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3$ glasses under high pressure. //J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – 18. – P. 6531-6544.
60. Miyake A. Interatomic potential parameters for molecular dynamics simulation of crystals in the system $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Mineral. J. – 1998. – V. 20, No. 4. – P. 189-194.
61. Abramo M. C., Caccamo C. and Pizzimenti G. Structural properties and medium-range order in calcium-metasilicate (CaSiO_3) glass: a molecular dynamics study // J. Chem. Phys. –1992. – 96, – P. 9083–9091.
62. Matsue M. Molecular dynamics simulation of structures, bulk moduli, and volume thermal expansivities of silicate liquids in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Geophys. Res. Lett. – 1996. – V. 23. – P. 395-398.
63. Yin C. D., Okuno M., Morikawa H. and Marumo F. Structure analysis of MgSiO_3 glass // J. Non-Cryst. Solids. – 1983. – V. 55. – P. 131-141.

64. Kroeker S. and Stebbins J. F. Magnesium coordination environments in glasses and minerals: New insight from high-field magnesium-25 MAS NMR // *Am. Mineral.* –2000. – V. 85. – P. 1459–1464.
65. Gaskell P. H., Eckersley M. C., Barnes A.C. and Chieux P. Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass // *Nature.* – 1991. – V. 350. –P. 675-677.
66. Robert N. Mead and Mountjoy G. A molecular dynamics study of the structure of $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ glasses // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 14273-14278.
67. Smith W., Forester T. J. DL_POLY_2.0: a general-purpose parallel molecular dynamics simulation package // *Mol. Graphics.* – 1996. – V. 14. – P. 136-141.
68. Лобов Д.В., Фофанов А.Д., Осауленко Р.Н. Модель атомной структуры глушенных стёкол на основе диопсида // *Электронный журнал «Исследовано в России».* – 2004. – № 125. – С. 1315-1328.
URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/125.pdf> (дата обращения: 10.08.2014)
69. Лобов Д.В., Мошкина Е.В., Фофанов А.Д. Энергетическое состояние ионов наночастиц шпинели, форстерита и фаялита в рамках ионной модели. // *Электронный журнал "Исследовано в России".* – 2005. – № 093. С. 984 – 998.
URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/093.pdf> (дата обращения: 10.08.2014).
70. Matsui M, Matsumoto T. An interatomic potential – function model for Mg, Ca and Ca, Mg olivines // – *Acta Cryst.* – 1982. – V. A38. – P. 513-515.
71. Урусов В.С., Дубровинский Л.С. ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 200 с.
72. Аввакумов Е.Г., Пушнякова В.А. Механохимический синтез сложных оксидов // *Хим. Технология.* – 2002. – № 5. – С. 6-17.
73. Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В. Способ обработки диэлектрических материалов: А.с. СССР № 1375328 // *БИ.* 1988. № 7. С. 39

74. Программа «Уточнение методом Ритвельда» №2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin – 4.0.НПО «Буревестник». СПб, 2004.– 24 с.
75. Zlokazov V.B. and Chernyshev V.V. MRIA - a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl. Crystallogr. – 1992. – 25. – P. 447 - 451.
76. Rietveld H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Cryst. – 1969. – V. 2. – P. 65-71.
77. Rietveld H. M. Line profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement. // Acta Crystallogr. – 1967. – V.22. – P. 151-152.
78. Young, R.A. The Rietveld Method: IUCr Monographies of Crystallography 5 / R.A. Young. – Oxford University Press: Oxford, 1993. – 309 p.
79. Young R. A., Mackie P.E. and Von Dreele R.B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns // J. Appl. Cryst. – 1977, V. – 10. – P. 262-269.
80. Беловицкая Ю. В. Определение кристаллической структуры кальциоанкилита-(Ce) методом Ритвельда // Кристаллография. - 2013. - Т. 58, № 2. - С. 197-200.
81. Sergeeva A., Sidey V. X-ray Rietveld structure refinement and bond-valence analysis of chromium(III) orthoborate CrBO_3 // Chem. Met. Alloys. – 2013. – 6. – P. 1-6.
82. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Обрядина Е.Ю., Алёшина Л.А., Феклистова Е.П. Структура и свойства керамических твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($x = 0-0.05$, $y = 0-0.4$) //Кристаллография.– 2014. – Т. 59, № 2. – С. 259.
83. Larson A.C. and Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS): Los Alamos National laboratory LAUR 86-748, Los Alamos, 2004. – 150pp.
84. Hill R.J. and Howard C.J. A Computer Programm for Rietveld Analysis of Fixed Wavelength X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. - Australian Atomic Energy Commision (ANSTO) report No. M112, Lucas Heights Research Laboratories, 1997. – 25pp.

85. Rodríguez-Carvajal, J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) //Newsletter. – 2001. – 26. –P. 12-19.
86. Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features //Z. Kristallogr. – 2014.– 229(5). – P. 345-352
87. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
88. Горелик С.С, Скаков Ю.А, Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронографический анализ. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
89. Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Потекаев А.И., Волокитин О.Г. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, – 2012. – 276 с.
90. Toraya M. Petrukhina. Bulk material vs. single crystal: powder diffraction to the rescue // J. Appl. Cryst. – 1989. – V. 3. – P. 89 – 95.
91. Popa N.C. Texture in Rietveld Refinement // J. Appl. Cryst. – 1992. – V. 25. – P. 611-616.
92. Antee M., Nurmela M. and Suortti P. Correction for Preferred Orientation in Rietveld Refinement // J. Appl. Cryst. – 1989. – 22. – P. 261 – 268
93. Järvinen M. Application of Symmetrized Harmonics Expansion to Correction of the Preferred Orientation Effect // J. Appl. Cryst. – 1993. – 26. – P. 525 - 531.
94. Paakkari T., Blomberg M., Serimaa R. & Järvinen M. A Texture Correction for Quantitative X-ray Powder Diffraction Analysis of Cellulose // Finland: Department of Physics, University of Helsinki, 14 p.
95. Toby Brian H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? // Powder Diffraction. – 2006. – V. 21. – P. 67-70.
96. Алёшина Л. А., Никитина Е. А., Луговская Л. А., Подойникова М. В. Определение характеристик структуры некристаллических материалов: методические указания. – Петрозаводск: ПетрГУ, – 2000. – 28 с.
97. International Tables for X-ray Crystallography. – Birmingham: The Kynoch Press, 1962. – V3.

98. Алешина Л. А., Фофанов А. Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. – Петрозаводск: ПетрГУ, – 1987. – 88 с.
99. Цыбуля С.В., Яценко Д.А. Рентгеноструктурный анализ ультрадисперсных систем: формула Дебая // Журнал структурной химии. – 2012. – Т. 53, № S7. – С. 155-171.
100. Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д., Кютт Р.Н. Кластерная структура нанопористого углерода, полученного из карбида кремния //Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 8. – С. 1651-1657.
101. DXRCL: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2013615693 / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов; заявитель и правообладатель Петрозаводский государственный университет. – 2013610685; заявл. 31.01.2013; опубл. 18.06.2013
102. Фофанов, А.Д. Структура и ближний порядок в кислород- и углерод-содержащих системах с особыми свойствами: диссертация доктора ф.-м. наук. Москва. МГУ. – 1998. – 343с.
103. Allmann R., Hinek R. The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD // Acta Crystallographica. – 2007. – A63. – P. 412-417
104. А.М. Калинин, Е.В. Калинкина. Магма в ступке // Природа. – 2005. – № 4. – С. 3-8.
105. Meyer H.J. Ueber Vaterit und seine Struktur // Fortschritte der Mineralogie. – 1960. – V. 38. – P. 186-187.
106. Крупянский Д.С, Фофанов А.Д. Алгоритм поиска точечных подмножеств и его применения для анализа атомной структуры модельных кластеров// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математическое моделирование и программирование. – 2014. – Т. 7, В. 2. – С. 46-54.
107. Medvedev N.N. and Naberukhin Yu.I. Shape of the Delaunay simplices in dense random packings of hard and soft spheres // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1987. – V. 94. – P. 402-406.

108. Bush T.S., Gale J.D., Catlow C.R.A. and Battle P.D. Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides // *J. Mater. Chem.* – 1994. – 4(6). – P. 831-837.
109. Еремин Н.Н., Урусов В.С.; Русаков В.С, Якубович О.В. Прецизионные рентгеновские, мессбауэровские исследования и компьютерное моделирование малаяита CaSnOSiO_4 // *Кристаллография.* – 2002. – Т.47, № 5. – С. 825-833.
110. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. – Львов: Изд-во Львовского университета, 1977. – 162 с.
111. Karlow R., Strong S.L., Averbach R.L. Radial density function for liquid mercury and lead // *Phys. Rev.* – 1965. – V.138, No. 5A. – P. 1336 - 1346.
112. Warren B.E., Mozzi R.L. The termination effect for amorphous patterns // *Appl. Cryst.* – 1975. – V.8, No. 3. – P. 674-677.
113. Warren B.E. X-ray diffraction. – New-York: Mass, 1969. – P. 563.
114. Шут В. Н., Сырцов С.Р., Трубловский В.Л. Градиентная керамика титаната бария-стронция, изготовленная методом шликерного литья // Сборник докладов международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», 20-23 октября 2009. – Минск. – 2009. – Т.2. – С.325-327.
115. Klaytae T., Panthong P., Sarawut Th. Preparation of nanocrystalline strontium titanate (SrTiO_3) powder by sol-gel combustion method // *Scientific Research and Essays.* – 2013. – V. 8(1). – P. 32-38.
116. Алешина Л.А., Шиврин О.Н. Рентгеновский анализ кристаллов. Теория и результаты дифракционных исследований кристаллов. Изд-во: Palmarium Academic Publishing, 2012. – 412 с.
117. Акимова О.В., Авдюхина В.М., Левин И.С., Ревкевич Г.П. Методика моделирования распределения легирующего компонента по данным рентгенодифракционного эксперимента // *Известия Российской академии наук. Серия физическая.* – 2014. – Т. 78, № 11. – С. 1443-1447.

118. Lacks D.J. and G. R. Gordon. Crystal-structure calculations with distorted ions // Phys. Rev. – 1993. – B. 48. – P. 2889-2908.
119. De Villiers J.P.R. Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite // American Mineralogist. – 1971. – V. 56. – P. 758-766.